Zur Kenntnis der Koagulationsverhältnisse der löslichen Eiweissstoffe des Malzes und der Einwirkung der proteolytischen Enzyme auf das koagulierbare Eiweiss.

Dr. ing. Jancu Weinstein.

„Zur Kenntnis der Koagulationsverhältnisse der löslichen Eiweißstoffe des Malzes und der Einwirkung der proteolytischen Enzyme auf das koagulierbare Eiweiss."

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Jancu Weinstein Diplom-Ingenieur
aus Ploesti

Referent:
Prof. Dr. C. J. Lintner.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 1910.

München 1911.
Druck von E. Janich, Gabelsbergerstr. 76.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0114

Meinen Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Gärungs-chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München, auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. **Dr. C. J. Lintner** ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. **Dr. C. J. Lintner,** für sein gütiges Wohlwollen und für das mir und meinen Studien stets entgegengebrachte Interesse, danke ich herzlichst an aller erster Stelle.

Einleitung.

Nach Osborne (Griessmayer, die Proteide 1897 S. 174) finden sich in Malzauszügen ein Albumin, Leukosin genannt (Schjerning's[1] Albumin I) ein Globulin, Bynedestin (Schjernings Albumin II), eine Proteose, Propepton, Ammoniak und Aminosäuren.

Von diesen Stickstoffverbindungen wird beim Kochen der Würze ein Teil ausgefällt und zwar Leukosin und Bynedestin, da diese Eiweisskörper bei einer unter der Siedehitze liegenden Temperatur ausflocken (Leukosin, in ganz reinem Zustande, bei 58°[2], Bynedestin bei 85°). Die Menge schwankt mit der Kochdauer.

Die Anwesenheit eines eiweissabbauenden Enzyms in Malzwürzen ist unzweifelhaft nachgewiesen worden.

Die ersten Arbeiten hierüber stammen von Gorup-Besanez und H. Will[3]. Später untersuchte Kjeldahl[4] die Wirkung dieses Enzymes und die abgebauten Eiweisskörper der Malzwürze etwas näher. Als Substrat für das Enzym gebrauchte er Weizengluten, worauf er frisch bereitete Malzauszüge einwirken ließ.

Die Resultate dieser Arbeit sind leider nicht veröffentlicht worden.

Neumeister[5], der sich auch mit dieser Frage beschäftigte, ließ den Pressaft keimender Körner auf Glutenfibrin einwirken und konnte nachweisen, daß nach Verlauf einiger Stunden das Glutenfibrin, bei Anwesenheit von Oxalsäure zu Fibrinpepton abgebaut wurde. Es fehlte natürlich auch an gegenteiligen Meinungen nicht, so konnten Laszcynsky wie auch Loë kein eiweissabbauendes Enzym nachweisen, während Windisch und Schellhorn[6] den Beweis erbrachten, daß Malzauszug Gelatine verflüßigen kann.

---

1) Comptes rendus des travaux laboratoire ae Carlsberg (8. Bd. 2. Lfg. 1910)
2) Osborne l. c.
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874 S. 1478.
4) Vgl. Thausing, Malz und Bierbereitung 1907 I. Teil S. 213.
5) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1894 S. 447—463.
6) Wochenschr. f. Brauerei 1900 S. 212.

Durch die umfangreiche Arbeit von Weis[1] wurde endgültig die Anwesenheit eines eiweissabbauenden Enzymes im Malze festgelegt. (Vgl. auch Kraudauer.[2])

Weis, der sogar auf die Anwesenheit zweier solchen Enzyme, ein peptisches und ein tryptisches, hinweist, gebrauchte als Substrat Weizenmucedin. Er untersuchte den Einfluß des Enzyms, der Peptase, bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten. Die einzelnen Abbauprodukte charakterisierte er durch Anwendung von Fällungsmitteln und zog seine Schlüße aus der Menge des einen oder des andern Körpers vor und nach der Einwirkung des Enzyms.

Es lag nun nahe die Frage aufzuwerfen, wie eigentlich das Enzym sich gegenüber dem in Malzwürzen vorhandenen, durch Kochen koagulierbaren Stickstoff verhält, denn dieser ist es ja in erster Linie, der vom Enzym angegriffen wird.

Durch Bestimmung der Menge des koagulierbaren Stickstoffs vor und nach der Einwirkung des Enzyms und zwar unter verschiedenen Temperaturen — oberhalb und unterhalb der Koagulationsgrenze — suchte man einen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen.

Dabei sollten auch die Bedingungen und Erscheinungen der Koagulation der löslichen Eiweißstoffe näher studiert werden.

Dies war der Zweck vorliegender Untersuchungen.

Vor allem kam es natürlich darauf an, den durch Kochen koagulierbaren Stickstoff unter gleichen Bedingungen zu erhalten, damit einheitliche Resultate zu erzielen.

Es zeigte sich, daß bestimmte Bedingungen einzuhalten waren um die Gesamtmenge des koagulierbaren Stickstoffs in einer Operation zu bestimmen Um möglichst alle einschlägigen Verhältisse zu berücksichtigen, wurden zwei Malze in gleicher Weise bearbeitet, und zwar eines nach Pilsener- und eines nach Münchenerart hergestelltes.

---

1) Zeitschr. f. ges. Brauwesen 1903 S. 301 u. ff.
2) Ebenda 1905 S. 449,

Experimenteller Teil.

1.) Helles Darrmalz.

Das verwendete Malz war ein Pilsener Malz mit einem Wassergehalt von 6,4%, somit Trockensubstanz 93,6%.

Gesamtstickstoff.

Es möge hier bemerkt werden, dass sämtliche Stickstoffbestimmungen nach der bekannten Kjeldahl'schen Methode ausgeführt wurden.

Angewendet wurden je 2,5 gr, auf der Laboratoriumsmühle fein gemahlenen Malzes.

Gefunden wurden: 0,0355 gr N in der angewandten Menge.

Auf lufttrockenem Malz berechnet - 1,42% N.

Auf Malztrockensubstanz . . . - 1.52% „

Das entspricht einem Eiweissgehalt von 9,5% in der Malztrockensubstanz.

Mit diesem Malze wurden folgende Versuche angestellt:

I. Versuche mit destilliertem Wasser

II. Versuche mit Münchner Leitungswasser

III. Versuche mit einem destilliertem Wasser, das 20 mgr. Gips im Liter enthielt.

Mit diesen drei Wässern wurden a) Kalte und b) warme Auszüge hergestellt.

Die Herstellung der kalten Auszüge geschah in der Weise, dass das Malzschrot (Feinmehl) mit dem betr. Wasser in Verhältnis 1:5 (100 gr Malzmehl mit 500 gr Wasser) zwei Stunden am Rührwerk extrahiert wurde, auf ein genügend grosses trockenes Faltenfilter gegossen- und klar filtriert wurde, was durch mehrmaliges Zurückgiessen des Filtrates zu erzielen ist.

Die warmen Auszüge wurden in der Weise gewonnen, dass das Malzmehl mit dem betr. Wasser bei der entsprechenden Temperatur, unter beständigem Rühren eine Stunde gehalten wurde. Dann wurde schnell auf Zimmertemperatur, durch Einstellen der Becher in kaltes Wasser, abgekühlt, auf's ursprüngliche Gewicht gebracht, und durch ein trockenes Faltenfilter blank filtriert.

I. Versuche mit kaltem Wasser.

a) Kalte Auszüge.

Dinklage[1]) hat Versuche angestellt über den Gehalt der Malze an löslichem und koagulierbarem Eiweiss, um zu sehen ob und wie weit der Gehalt an löslichem und koagulierbarem Stickstoff zur Wertbestimmung eines Malzes herangezogen werden kann.

---

1) Ztschr. für das gesamte Brauwesen 1903 585.

Seine Arbeitsweise war die soeben, zur Herstellung der kalten Auszüge beschriebene.

Diese Arbeitsweise wurde auch von uns eingehalten und zwar aus den, auch von Dinklage dargelegten Gründen. Bei Zimmertemperatur 18—20° und bei der verhältnismässig kurzen Einwirkungsdauer, kann das eiweissabbauende Enzym noch nicht zur Wirkung gelangen, da seine proteolytische Wirkung — nach Windisch und Schellhorn [1]) — erst bei 22° beginnt.

Die angestellten Versuche bestätigen diese Annahme. Selbst bei längerer Einwirkungsdauer, bei Zimmertemperatur wirkt das Enzym noch nicht abbauend.

Ausser Dinklage, hat Kukla [2]) die gerinnbaren Eiweißstoffe in Malzwürzen, die nach der Proportionalitätsmethode hergestellt waren, bestimmt.

Vor diesen hat Laszcynsky [3]) eine Methode zur Trennung der stickstoffhaltigen Bestandteile in Malz, Würze und Bier ausgearbeitet, mit dem Unterschied, dass er die koagulierbaren Eiweißstoffe nicht wie Dinklage durch einfaches Kochen bestimmte, sondern durch Erhitzen in Dampftopf bei $1^1/_2$ Atmosphären während einer Stunde. Dadurch tritt selbstverständlich eine nennenswerte Verschiebung der Verhältnisse ein, in dem Sinne, dass durch diese Arbeitsweise mehr Eiweiss koaguliert wird als durch blosses Kochen.

Um möglichst alle Faktoren, die eine Erhöhung der Löslichkeit und der Koagulierbarkeit, sowie der umgekehrten Verhältnisse, der Eiweißstoffe bedingen würden, auszuschliessen, verblieben wir bei der Arbeitsweise Dinklage's. Mit den so hergestellten kalten Auszügen wurden folgende Versuche angestellt: 1) Bestimmung des gesamt löslichen Stickstoffs in den durch zweistündige Digestion bei Zimmertemperatur erhaltenen Malzauszügen.

25 ccm Auszug unter Zufügen von ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, bis zur Syrupdicke, auf kleiner Flamme eingedampft und nach dem Erkalten, die Stickstoffbestimmung ausgeführt. Die kalten Malzauszüge ergaben, so behandelt, als Wert für den gesamt löslichen Stickstoff, im Mittel von zwei Bestimmungen[4])

25 ccm Malzauszug enthalten:	0,02286 gr
100 gr Malztrockensubstanz:	0,4885 gr
löslicher Stickstoff in Prozent des gesamt Stickstoffs im Malz:	32,14

1) Wochenschrift für Brauerei 1900 S. 409.

2) Ztschr. für das gesamte Brauwesen 1900. 408.

3) Ebenda 1899. S. 141.

4) Es möge hier bemerkt werden, dass sämtliche Stickstoffbestimmungen doppelt ausgeführt wurden. Aus den erhaltenen Daten wurde der Mittelwert genommen.

2) Bestimmung des durch Kochen koagulierbaren Stickstoffes.

Nach der von Dinklage angegebenen Weise, wurden 100 ccm Malzauszug, zum Kochen erhitzt, und das Kochen fortgesetzt bis die Flüssigkeit auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft war. Das ausgeschiedene Koagulum, grosse zusammenhängende Flocken, wurde quantitativ auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und samt dem Filter im Stickstoffkölbchen aufgeschlossen.

100 ccm Malzauszug enthalten: 0,02708 gr Koag. N.
100 gr Malztrockensubstanz: 0,14465 gr Koag. N.
Koag. N. in Prozent des gesamt N im Malze: 9,52
Koag N in Prozent des löslichen N im Malze 29,62
Von dem lösl. Stickstoff bleibt somit in Lösung: 70,38%

Um zu sehen ob der beim Kochen des Malzauszuges erhaltene Niederschlag, von den mit in Lösung gegangenen anorganischen Bestandteilen nennenswerte Mengen adsorbiert hatte, wurde er vor dem Zersetzen in Stickstoffkölbchen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurde an Niederschlag erhalten, im Mittel 0,1700 gr. Die erhaltene Stickstoffmenge gibt auf Eiweiss umgerechnet, durch Multiplikation mit dem Faktor 6,25:0,1693 gr. Differenz 0,0007 gr. Somit bestand der Niederschlag aus fast reinem Eiweiss.

In richtiger Erkenntnis der Sache hat Dinklage (a. a. O.) angegeben, dass zur Bestimmung des gesamt koagulierbaren Eiweiss in Malzauszügen, diese bis zur Hälfte ihres Volumens eingekocht werden müssen. Das wird bewerkstelligt, je nach der Art des Erhitzens in $^1/_2$-$^3/_4$ Stunden. Dies haben wir bei all unseren Versuchen beibehalten um möglichst gut vergleichbare Resultate zu bekommen. Es zeigt sich nämlich die auch von anderen[1]) beobachtete, eigentümliche Erscheinung, daß, bei kürzerem Kochen nicht alles durch Kochen gerinnbare Eiweiss erhalten wird. Filtrate von Auszügen, die 15, 20, 25, Minuten gekocht wurden, und in dieser Zeit nicht bis zur Hälfte ihres Volumens eingedampft waren, gaben beim erneuten Aufkochen, oder bei längerem Stehen, einen Niederschlag der ebenfalls aus Eiweiss bestand, nur war er fein flockig.

Auch die Art des Erhitzens übt einen nicht unbedeutenden Einfluss aus. Bei schnellem wallendem Kochen flockt in der Zeiteinheit mehr Eiweiss aus als bei langsamen Kochen.

Die Filtrate der wie oben angegeben erhaltenem Koagula — Einkochen bis auf die Hälfte des Volumens — geben beim erneuten Aufkochen keinen Niederschlag mehr. Nach längerem Stehen tritt eine geringe Trübung ein

1) Windisch und Boden, Wochenschr. f. Brauerei 1904. 824. Kochen 10 Minuten, Filtriren, Waschen aus, etc.

die aber nicht aus durch Kochen koagulierbarem Eiweiß besteht, wie Versuche wiederholt zeigten.

Der Vorgang der vollständigen Ausflockung ist kolloidaler Natur. In Malzauszügen sind die Eiweißstoffe kolloidal gelöst.

Nebenher finden sich darin auch anorganische Salze.

Nach Wo. Oswald [1]) findet die Gerinnung —Ausflockung, Koagulation — von Eiweißstoffen nur in saurer Lösung und bei Gegenwart von Neutralsalzen statt.

Freundlich [2]), dagegen, gibt an, dass die Hitzegerinnung der Eiweisstoffe in elektrolitfreiem Eiweißsol nicht grundsätzlich anders verläuft, als in gewöhnlichen, nicht gereinigten Sole. (Vgl. darüber besonders die diesbezügl. Versuche von Pauli in Pflüger's Arch. 78. 315.

Da aber die Malzauszüge schwach saure Reaktion zeigen, neigen wir der Meinung zu, dass die von Ostwald vertretene Behauptung richtiger ist [3]).

Die Koagulation ist ferner abhängig von der Konzentration der Lösung. Verdünntere Lösungen haben einen höheren Koagulationspunkt und umgekehrt.

Beim Kochen des Malzauszuges findet, durch Verdampfen des Wassers, eine Konzentration der Lösung statt, gefolgt von einer anfangs geringen Ausflockung. Denn, da die Lösung konzentrierter wird, sind nicht mehr die Verhältnisse gegeben, wodurch die im Malzauszuge vorhandenen, geringbaren Eiweißsole noch weiter in kolloidaler Lösung gehalten werden können. Es entsteht zuerst eine geringe Trübung — Uebergang von Solzustand in den Zustand des Gels mit steigender Temperatur und zunehmender Konzentration, wird die Trübung grösser, Flocken (Gele) erscheinen. Die Eiweissstoffe sind koaguliert.

Wird nun eine Zeitlang, 10—15 Minuten, gekocht und vom abgeschiedenen Koagulum abfiltriert so kann man beobachten, falls dass Kochen nicht bis zum Verdampfen zur Hälfte des Volumens fortgesetzt war, dass das Filtrat bei nochmaligem Kochen, eine Menge von Eiweißsolen als Gele abscheidet. Das Filtrat von diesem zweiten Koagulum, scheidet, von neuem erhitzt, abermals Flocken aus u. s. w.

Diese Erscheinung ist offenbar ein sehr interessanter Fall von Hysteresis.

Die Hitzegerinnung — ob sie nun bei An- oder Abwesenheit von Elektrolyten erfolgt — ist nicht umkehrbar, d. h. es können die durch Kochen oder Erwärmen ausgeflockten Eiweißstoffe nicht mehr in den Sol-

---

1) Grundriss der Kolloidchemie Dresden 1908. 505. (Windisch meint dagegen in schwach alkalischer Lösung).
2) Kapillarchemie Leipzig 1909, 427.
3) Freundlich gibt übrigens selber an, daß die Versuche mit elektrolytfreien Eiweißsolen noch nicht abgeschlossen sind.

zustand übergeführt werden, wie dies beim Aussalzen[1]) in der Kälte der Fall ist. Durch die Hitze werden die Eiweißstoffe denaturiert. (Ein analoger Prozess ist übrigens die Fällung der Eiweißsole mit Alkohol in elektrolytfreier Lösung.)[2])

3.) Bestimmung der Koagulationstemperatur.

Da wir durch unsere Versuche sehen wollten, welcher Einfluß das im Malze bezw. in Malzauszügen vorhandene proteolytische Enzym auf die Eiweißstoffe ausübt bei der Digestion bei verschiedenen Temperaturen, unterhalb sowohl als auch oberhalb der eigentlichen Koagulation, musste vor allem die Temperatur festgestellt werden, bei der die Flockenbildung eintritt[3]). Wir wissen, daß die Art des Erhitzen auf die Koagulationstemperatur einen Einfluß ausübt, in dem Sinne, daß schnelles Erhitzen die Ausflockungstemperatur herabmindert und umgekehrt.

So trit z. B. bei sehr langsamen Erwärmen (1° in 3—5 Minuten) die Flockenbildung in mit destilliertem Wasser hergestellten Malzauszügen, bei 58-59° ein. Steigert man die Temperatur um 1° in einer Minute, so tritt die Koagulation[4]) bei 52° dagegen schon bei 45-46° bei schnellem Erhitzen ein.

Um einheitliche, vergleichbare Resultate zu erzielen, wurde die Bestimmung der Koagulationstemperatur jeweils so vorgenommen, daß die Temperatur des Malzauszuges um 1° in einer Minute gesteigert wurde.

Pauli[5]) hat angegeben, daß Neutralsalzlösungen (bezw. die Anwesenheit von neutralen Salzen) einen Einfluß ausüben auf den Eintritt der Flockenbildung und zwar sollen einige Salze erhöhend wirken, andere dagegen erniedrigen. Das ist in der Tat auch der Fall. Malzauszüge, die mit reinen destilliertem Wasser bereitet wurden, worin somit nur die im Malze vorhandenen Salze in Lösung gegangen sind, zeigen einen ganz andern Ausflockungspunkt, als die Auszüge, die mit Münchner Leitungs- bezw. Gipswasser bereitet wurden. Wir werden das bei den diesbezüglichen Versuchen des Näheren sehen. Es scheint aber, daß die im Malze vorhandenen anorganischen Salz, erniedrigend auf den Koagulationspunkt einwirken.

Die Ermittlung des Ausflockungspunktes, wurde in folgender Weise ausgeführt:

---

1) Nach Hoppe-Seyler und Sertoli (Mediz. chem. Untersuchungen Berlin 1868 III. 350) sollen die Albumine eine eigentümliche Art von Säuren sein. Und es scheint nicht unwahrscheinlich, das das Aussalzen durch die Bildung einer Art von Doppelsalzen oder gewissen salzartiger Metallverbindungen bedingt ist.

2) Freundlich l. c. vgl. auch Euler Pflanzenchemie 1908 II 76, 77 etc.

3) Nach Freundlich l. c. kann man von einer bestimmten Gerinnungstemperatur der Eiweißstoffe ebensowenig wie von einer Erstarrungstemperatur der Gelatine sprechen.

4) Es sei ausdrücklich bemerkt, dass unter Koagulation das Erscheinen der Flocken gemeint ist.

5) Freundlich c., ebenso Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie 1909.

100 ccm Malzauszug wurden in ein Wasserbad gestellt und die Temperatursteigerung so geregelt, daß wie bereits bemerkt, die Erhöhung 1° in einer Minute betrug.

Es zeigte sich nun folgendes Bild:

Bei 37-39° ist eine ganz schwache Opaleszenz zu beobachten, die bis 43° bestehen bleibt, dann nimmt sie an Intensität zu um bei 48° den höchsten Grad zu erreichen. Bei 52° erscheinen ganz kleine Flocken (beginnende Koagulation). Die Flocken werden grösser beim Verweilen bei dieser Temperatur.

Um zu sehen inwieweit die Peptase bei dieser Temperatur abbauend wirkt, wurde ein halbe Stunde unter zeitweiligem Umrühren digeriert. Dann das abgeschiedene Koagulum abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Stickstoffkölbchen zersetzt.

Die Filtration des bei 52° erhaltenen Niederschlags, geht sehr schwer von statten. Er verstopft alsbald die Poren des Filters und zeigt auch Neigung durchs Filter zu gehen. Das Filtrat ist schwer klar zu bekommen. Scheinbar ist, durch die Digestion bei der verhältnismäßig niederen Temperatur der irreversible Zustand noch nicht völlig hergestellt. (Bei 52° fällt das Leukosin aus.) Das Filtrat für sich erhitzt scheidet bei etwa 84-85° erneut Flocken aus (Bynedestin). Beim Kochen sowohl des Auszuges für sich als des erhaltenen Filtrates liess sich das ausgeschiedene Koagulum sofort blank filtrieren.

Da das bei 52° erhaltene Koagulum sehr schwer filtriert, und da es uns ferner auf die Gesamtmenge koagulierbaren Stickstoffs ankam, (eine Trennung der bei verschiedenen Temperaturen koagulierbaren Eiweisskörper der Malzauszüge wurde nicht bezweckt), wurde des weitern so verfahren, daß nach erfolgter Digestion bei 52° (oder einer andern Temperatur) zum Kochen erhitzt und bis auf die Hälfte des Volumens eingekocht wurde.

Ein weiterer Grund dieser Arbeitsweise war folgender:

Wenn man das bei der Koagulationstemperatur erhaltene Koagulum sofort abfiltrierten, und das Filtrat für sich behandelte, so ergab es sich bei der N-Bestimmung, daß die Summe beider Niederschläge etwas weniger Stickstoff betrug, als wenn man nach erfolgter Digestion aufkochte. Das wird vermutlich darin seine Erklärung haben, daß durch die schlechte Filtration des bei 52° erhaltenen Koagulums, ein Abbau derin Lösung gebliebenen Eiweißstoffe noch erfolgen kann, weil 1. eine gewisse Zeit vergeht bis das Filtrat zum Kochen erhitzt werden kann, und 2. die Flüssigkeit eine Temperatur hat, die unterhalb der Grenze liegt bei der die Wirkung des Enzyms aufhört. (Diese Umstände sind bei sofortigen Aufkochen natürlich ausgeschlossen.)

Bei 52° kann wiederum nicht aller bei dieser Temperatur koagulierbare N ausfallen, da die Konzentration der Flüssigkeit noch nicht die Bedingungen erfüllt, wodurch ein vollkommenes Ausflocken bewerkstelligt wird. Wir wissen daß nur bei zunehmender Konzentration des Dispersionsmittels, wodurch

die Änderung des Dispersitätsgrades bedingt ist, eine grössere, stärkere Ausflockung erfolgt, die um so grösser wird, je grösser die Konzentration.

Wir werden an folgenden und auch an weiteren Beispielen sehen, inwieweit der Unterschied zwischen den erhaltenen Stickstoffmengen variiert, bei der einen Behandlungsweise (Abfiltrieren des Koagulums, Filtrat für sich gekocht) als auch im andern Falle (direktes Aufkochen nach erfolgter Digestion)

1. Das bei 52° erhaltene Koagulum ergab einen Stickstoffgehalt von 0,01255 gr N in 100 ccm Malzauszug.

100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,06704 gr N
In % des gesamt Malzstickstoffs	4,41
In % des gesamt lösl. Malzstickstoffs	13,72
In % des gesamt koagulierb. Malzstickstoffs	46,33

2. Das Filtrat von diesem Koagulum gekocht und der nun erhaltene Niederschlag der N-Bestimmung unterworfen ergab:

100 ccm Malzauszug enthalten:	0,0066 gr N.
100 gr Malztrockensubst. somit:	0,03526 gr N.
In % des gesamt Malzstickstoffs	2,32
In % des gesamt lösl. Malzstickstoffs	7,22
In % des gesamt koagul. Malzstickstoffs	24,37

1 und 2 zusammen geben: 0,01915 gr koagulierb. N in 100 ccm Malzauszug.

100 gr Malztrockensubstanz 0,1023 gr N.	
In % des gesamt Malzstickstoffs:	6,73
In % des gesamt lösl. Malzstickstoffs	20,94
In % des gesamt koagul. Malzstickstoffs	70,70

als Werte für noch koagulierbaren Stickstoff, nach ½ stündigen Digestion bei 52° und getrennte Behandlung des Koagulums und des Filtrates.

Für 100 ccm Malzauszug in gleicher Weise behandelt, nur daß nach erfolgter ½ stündiger Digestion bei 52°, ohne zu filtrieren aufgekocht und auf die Hälfte des Volumens eingekocht, ergab der Niederschlag folgende Werte:

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N.	0,02265 gr
100 gr Malztrockensubstanz, somit	0,12115 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs	7,97
In % des gesamt lösl. Malzstickstoffs	24,79
In % des gesamt koagul. Malzstickstoffs	83,69

Wie man sieht, ist die nach der ersten Behandlungsweise erhaltene Stickstoffmenge um 0,01885 gr N (in 100 gr Malztrockensubstanz) geringer als nach der zweiten Arbeitsart. Im ersten Fall sind somit mehr Eiweisskörper in Lösung geblieben[1]).

Nachdem nun die Koagulationstemperatur bestimmt war, wurde folgender Arbeitsplan eingehalten:

Das proteolytische Enzym des Malzes, die Peptase, soll ihre Wirkung bei Temperaturen zwischen 40 und 60° ausüben, wobei ihr Optimum bei 50° liegt.

Es war interessant zu studieren, wie dieses Enzym abbauend wirkt bei der Digestion von kalt hergestellten Malzauszügen, bei verschiedenen Temperaturen.

Aus den dann durch Koagulieren und Kochen erhaltenen Niederschlägen und Bestimmung des Stickstoffgehaltes dieser Niederschläge somit aus dem erhaltenen Stickstoff, konnte man auf die Menge des vom ursprünglich koagulierbaren Abgebauten schliessen, und somit ersehen, um wie viel die Würze sich an Stickstoff, durch die Einwirkung der Peptase angereichert hat.

Es wurden nun folgende Versuche angestellt:

1) Digestion des wässerigen Malzauszuges bei 35° eine Stunde, langsam auf 52° erwärmen, da eine halbe Stunde verbleiben, dann das ganze zum Kochen erhitzen und bis zur Hälfte des Volumens einkochen.

2.) Digestion bei 40, 45 und 50° in gleicher Weise. Ferner

3.) Ohne Berücksichtigung der Koagulationstemperatur eine Reihe von Versuchen, bei denen bloss eine einstündige Digestion eingehalten wurde, dann sofort aufgekocht und wie unter 1.) behandelt. Die hiezu gewählten Temperaturen waren 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 und 70°.

Alle Versuche wurden doppelt ausgeführt mit je 100 ccm kalt hergestellten Malzauszugs. Aus den erhaltenen Werten für den noch koagulierbaren Stickstoff wurde das Mittel genommen.

---

1) Das Filtrat wurde in diesem Falle nur 15 Minuten gekocht. Bei längerem Kochen würden vielleicht mehr N-haltige Verbindungen ausgeschieden werden. Die Differenz bleibt trotzdem eine ziemlich große, wie man später sehen wird.

Digestion 35° 1 Stunde, bei 52° $\frac{1}{2}$ Stunde, kochen.

Es wurden hiebei drei Reihen Versuche angestellt und zwar 1. nach erfolgter halbstündiger Digestion bei 52°, das ausgeschiedene Koagulum sofort zur Filtration gebracht (a), das Filtrat für sich gekocht (b); 2.) nach erfolgter Digestion bei 52° wurde das ganze zum Sieden erhitzt und 3.) nach beendeter Digestion bei 52° zum Kochen erhitzt und bis zur Hälfte des Volumens eingekocht.

Diese Versuche bestätigen die früher besprochene Annahme.

1.) Die durch die ausgeführten Stickstoffbestimmungen erhaltenen Zahlen waren folgende:

a) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,014332 gr
100 gr Malztrockensubstanz, somit 0,07656 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs 5,04
In % des gesamt lösl. Malzstickstoffs 15,67
In % des gesamt koagul. Malzstickstoffs 52,91

b) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,00652 gr
100 gr Malztrockensubstanz, somit 0,03483 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs 2,29
In % des gesamt löl. Stickstoffs 7,13
In % des gesamt koagul. Malzstickstoffs 24,07
a und b zusammen in 100 ccm Malzauszug 0,020852 gr
100 gr Malztrockenauszug, somit 0,11139 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs 7,33
In % des gesamt lösl. Malzstickstoffs 22,80
In % des geamt koagul. Malzstickstoffs 76,98

2) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02155
100 gr Malztrockensubstanz, somit 0,1153
In % des gesamt Malzstickstoffs: 7,59
In % des gesamt lösl. Malzstickstoffs: 23,60
In % des gesamt koag. Malzstickstoffs: 79,68

3) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N.: 0,022015 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1177 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs: 7,74
In % des gesamt lösl. Malzstickstoffs: 24,10
In % des gesamt koag. Malzstickstoffs: 81,35

Differenz zwischen 1 und 2: 0,0039
„ „ 1 „ 3: 0,00531
„ „ 2 „ 3: 0,0024

Die Schwankungen sind, wenn man die überhaupt erhaltene N-Menge berücksichtigt, ziemlich beträchtlich. Die ersten zwei Versuche zeigten Differenzen auch in den einzelnen Bestimmungen, während beim dritten

Versuch die Differenz der einzelnen Stickstoffbestimmungen nur 0,0005 betrug eine Zahl die weit unter der Fehlergrenze liegt.

Nach diesem Beispiel dürfte es genügend dargetan sein, warum neben anderen Umständen, man sich der beim dritten Versuch gebrauchten Arbeitsweise für die weiteren Versuche, zuwandte. Aus den beim dritten Versuch erhaltenen Zahlen ersehen wir, daß durch die einstimmige Digestion bei 35° mit nachfolgender ½ stündiger Digestion bei 52°, vom ursprünglich im Malz-Auszuge vorhandenen koagulierbaren N nur mehr 81,35% zurückerhalten wurden. Durch die enzymatische Tätigkeit der Peptase sind somit 18,65% an abgebauten Eiweißsverbindungen in Lösung geblieben.

Digestion bei 40° 1 Stunde, bei 52° ½ Stunde, kochen.

Nach erfolgter 1stündiger Digestion bei 40° wurde wie üblich, langsam auf 52° erwärmt. Es zeigte sich hiebei die eigentümliche Erscheinung, dass die Flockenbildung schon bei 48—49° eintritt.

Hierdurch zeigt sich erst recht der wahre kolloidale Charakter der in „Lösung" gehaltenen Eiweißstoffe.

Diese Erscheinung lässt sich folgenderweise erklären: Es wurde schon bemerkt, dass sowohl die Gerinnungsfähigkeit, als auch der Koagulationspunkt von verschiedenen Faktoren abhängt. So u. a. auch von der Konzentration des Dispersionsmittels, in dem Sinne, dass in verdünntern Lösungen der Gerinnungspunkt höher liegt als im umgekehrten Fall.

Bei der einstündigen Digestion bei 40° findet selbstredend ein Verdunsten des Wassers statt, gefolgt von einer Konzentration der Lösung, auch von einer Verringerung des Dispersitätsgrades, wodurch wiederum ein früheres Ausflocken bedingt ist.

Diese Annahme lässt sich nicht von der Hand weisen. Die Art des Erwärmens kann hier keinen Einfluss ausgeübt haben, da in diesem Fall die Temperatur um 1° in der Minute gesteigert wurde, auch sonst wurden die gleichen Bedingungen eingehalten, wie bei der Bestimmung des Koagulationspunktes des ursprünglichen nicht digerierten Malzauszuges.

Bei den vorhergehenden Versuchen (Digestion bei 35°) wurde diese Erscheinung nicht beobachtet, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch dort eine Herabsetzung des Koagulationspunktes, bedingt durch die Veringerung des Dispersitätsgrades, stattgefunden hat. Nur muss dieser Punkt nahe an 50—52° liegen, also nahe an dem eigentlichen Ausflocken. Da aber die Trübung schon mit 45—47° vollständig ist, so ist sehr schwer in einer undurchsichtigen Schicht, das Erscheinen der Flocken zu beobachten, wenn die Koagulationspunkte nicht in etwas weiteren Grenzen liegen. Die bei 48° erscheinenden Flocken sind ganz klein. Es wurde, trotzdem die Flockenbildung früher eintrat, bis auf 52° erwärmt und hiebei eine ½ Stunde gehalten.

Die anfangs sehr kleinen Flocken nehmen an Umfang zu, ballen sich zusammen und bilden beim nun folgenden Kochen Fetzen, Klumpen, die jedoch kleiner sind als die bei der direkten Koagulation ohne vorhergehende Digestion.

Die Stickstoffbestimmung bes Koagulum ergab:

100 ccm Malzauszug enthalten koagul. N: 0,02066 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,11035 gr
In % des ges. Malzstickstoffs 7,26
„ „ „ lösl. „ 22,59
„ „ „ koag. „ 76,27

Die Würze wurde somit mit 23,73 % vom koagulierbaren N abgebauten Eiweissverbindungen angereichert.

Digestion 45° 1 Stunde, bei 52° ½ Stunde, Kochen.

Die Flockenbildung ist schon bei 46 bis 47° zu bemerken, somit eine noch stärkere Verringerung des Dispersitätsgrades. Bei der Stickstoffbestimmung des ausgeschiedenen Koagulums wurden folgende Werte erhalten:

100 ccm Malzauszug enthalten koagul. N: 0,02051 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1096 gr
In % des ges. Malzstickstoffs 7,21
„ „ „ lösl. „ 22,44
„ „ „ koag. „ 75,74

Vom ursprünglichen Malze vorhandenen durch koagulierbarem N wurden somit durch die Peptase 24,26 % abgebaut.

Digestion 50° 1 Stunde, bei 52° ½ Stunde, Kochen.

Nach etwa 30—35 Minuten, vom Beginn der Digestion an, erscheinen ganz kleine Flocken.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

100 ccm Malzauszug enthalten koagul N: 0,02083 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1113 gr
In % des ges. Malzstickstoffs 7,32
„ „ „ lösl. „ 22,78
„ „ „ koag. „ 76,92

Um zu sehen inwieweit die Zeitdauer der Einwirkung auf die Menge des abgebauten Eiweiss einen Einfluss ausübt, wurden bei 50° noch folgende zwei Versuche angestellt.

1. Je 100 ccm Malzauszug bei 50° drei Stunden digeriert und
2. desgleichen 15 Stunden.

Nach erfolgter Digestion bei 50° wurde in beiden Fällen noch bei 52° halbe Stunde gehalten, und wie beschrieben bearbeitet.

Die hiebei erhaltenen Werte waren folgende:

1. 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02 gr
   100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,10685 gr
   In % des ges. Malzstickstoffs: 7,03
   „ „ „ lösl. „ 21,96
   „ „ „ koag. „ 73,85
   abgebaut somit in % des koag. N: 26,15
2. 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,01934 gr
   100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1033 gr
   In % des ges. Malzstickstoffs: 6,80
   „ „ „ lösl. „ 21,15
   „ „ „ koag. „ 71,39
   abgebaut somit in % des urspr. koag. N: 28,61

Die Resultate gegenübergestellt zeigen, dass nach

1 stündiger Digestion 23,08
3 „ „ 26,15
15 „ „ 28,61

% vom ursprüngl. im Malz vorhandenen, koag. N. durch die Peptase abgebaut wurden.

Obwohl die Differenzen nicht allzu gross sind, so kann man doch ersehen, dass durch die 15stündige Digestion am meisten abgebaut wird, einerseits, andererseits aber auch von einer starken Abschwächung der proteolytischen Wirkung gesprochen werden kann, in anbetracht der geringen Unterschiede.

Folgende Versuchsreihe wurde angestellt um zu sehen, wie die Verhältnisse sich stellen, bei nur 1stündiger Digestion bei verschiedenen Temperaturen, und direkten Kochen, ausserdem aber um auch die Temperaturen oberhalb der eigentlichen Koagulation zu berücksichtigen.

Die Annahme, dass die Ergebnisse sich in dem Sinne ändern werden, dass bei nur 1stündiger Digestion und direktem Kochen mehr koagulierbares Eiweiss ausgeflockt wird, erwies sich als richtig und ist auch leicht erklärlich. Denn bei den ersten Versuchen, wobei eine zweite ½stündige Digestion bei der Koagulationstemperatur des Malzauszuges eingehalten wurde, konnte das Enzym noch abbauend wirken, es gingen somit mehr Eiweissstoffe in Lösung, und als Folge davon ist, natürlich, eine geringere Menge ausgefälltes Eiweiss.

Es wurden folgende Temperaturen berücksichtigt: 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 und 70°.

Die Malzauszüge und die Arbeitsweise waren die gleichen wie bei den vorhergehenden Versuchen, nur wie bemerkt, wurde, nach erfolgter 1stündiger Digestion sofort zum Kochen erhitzt.

Digestion 35°, 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02296 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,12265 gr
In % des ges. Malzstickstoffs: 8,07
„ „ „ „ lösl.. „ 25,10
„ „ „ „ koag. „ 84,74
abgebaut „ „ „ „ „ „ 15,26

Digestion 40°, 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02278 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1217 gr
In % des ges. Malzstickstoffs: 8,00
„ „ „ „ lösl. „ 24,91
„ „ „ „ koag. „ 84,11
abgebaut „ „ „ „ „ „ 15,89

Digestion 45°, 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02242 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,11975 gr
In % des ges. Malzstickstoffs: 7,88
„ „ „ „ lösl. „ 24,51
„ „ „ „ koag. „ 82,74
abgebaut „ „ „ „ „ „ 17,26

Digestion 50°, 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02147 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,11475 „
In % des ges. Malzstickstoffs 7,55
„ „ „ „ lösl. „ 23,50
„ „ „ „ koag. „ 79,32
abgebaut „ „ „ „ „ „ 20,68

Digestion 55°, 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02219 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,11853 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 7,80
„ „ „ „ lösl. „ 24 26
„ „ „ „ koag. „ 81,89
abgebaut „ „ „ „ „ „ 18,11

Digestion 60° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,0225 gr
100 gr Malztrockensubtanz somit: 0,12015 „
In % des ges. Malzstickstoffs 7,91
„ „ „ „ lösl. „ 24,62
„ „ „ „ koag. „ 83,07
abgebaut „ „ „ „ „ „ 16,93

Digestion 65° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02257 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,12065 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 8,13
„ „ „ „ lösl. „ 24,71
„ „ „ „ koag. „ 83,42
abgebaut „ „ „ „ „ „ 16,58

Digestion 70° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02343 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1252 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 8,24
„ „ „ „ lösl. „ 25,63
„ „ „ „ koag. „ 86,52
abgebaut „ „ „ „ „ „ 13,48

Kalte Auszüge mit destilliertem Wasser hergestellt.
Gesamt-Stickstoff: **1,52** %
Löslicher Stickstoff in 100 gr Malztrockensubstanz: **0,4885** gr
Koagulierbarer Stickstoff in 100 gr Malztrockensubstanz: **0,14465** gr

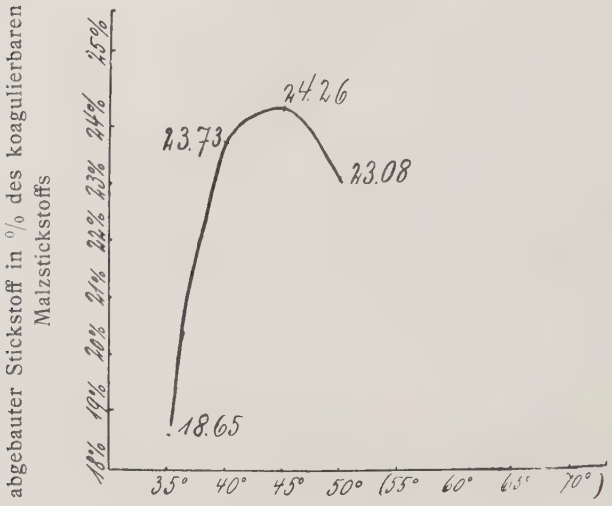
Tafel I. **Helles Malz.**

Temperatur in Graden Celsius	Koagulierb. N in 100 gr Malztrockensubstanz	1 Stunde Digestion bei nebenstehender Temperatur. ½ Stunde Digestion bei 52°, Kochen: koag. N in % des gesamt Malzstickstoffs	koag. N in % des löslichen Malzstickstoffs	koag. N in % des koagul. Malzstickstoffs	abgebaut in % des koagul. Malzstickstoffs	1 Stunde Digestion bei nebenstehender Temperatur, Kochen: koag. N in 100 gr Malztrockensubstanz	koag. N in % des gesamt Malzstickstoffs	koag. N in % des löslichen Malzstickstoffs	koag. N in % des koagul. Malzstickstoffs	abgebaut in % des koagul. Malzstickstoffs
35°	**0,1177**	7,74	24,10	81,53	18,65	0,12265	8,07	25,10	84,74	15,26
40°	0,11035	7,26	22,59	76,27	23,73	0,1217	8,00	24,91	84,11	15,89
45°	0,1096	7,21	22,44	75,74	24,26	0,11975	7,88	24,51	82,74	17,26
50°	0,1113	7,32	22,78	76,92	23,08	0,11475	7,55	23,50	79,32	20,68
55°	—	—	—	—	—	0,11853	7,80	24,26	81,89	18,11
60°	—	—	—	—	—	0,12015	7,91	24,62	83,07	16,93
65°	—	—	—	—	—	0,12065	8,13	24,71	83,42	16,58
70°	—	—	—	—	—	0,1252	8,24	25,63	86,52	13,48

Die dazu gehörigen Kurven sind in der folgenden Seite beschrieben.
Es sei bemerkt, dass diese Kurven sich auf den, durch die Enzymtätigkeit, abgebauten Stickstoff, beziehen.

Kurve Ia.

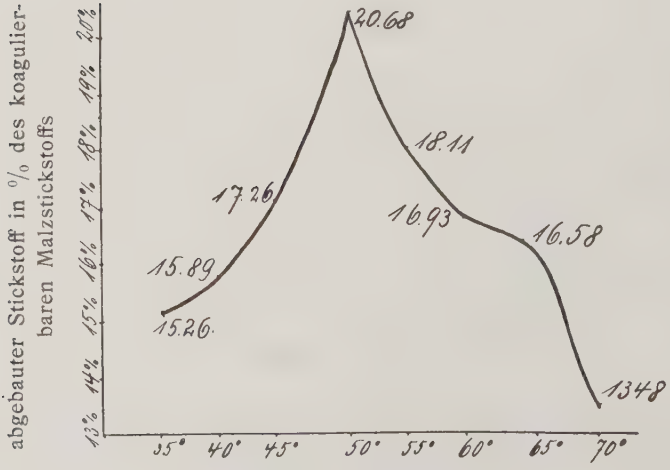
1 Stunde bei der betreffenden Temperatur digeriert, ½ St. bei 52° dann gekocht,



Temperaturen in Graden Celsius.

Kurve Ib.

1 Stunde Digestion, dann direkt gekocht.



Temperatur in Graden Celsius.

Aus der Tabelle sowohl als auch aus den dazu gehörigen Kurven ersieht man deutlich, daß bei der zweimaligen Digestion das Optimum der Umwandlung bei 45° liegt, d. h. bei dieser Temperatur wird in der Zeiteinheit am meisten Stickstoff abgebaut, und das auf Kosten des im Malze vorhandenen koagulierbaren. Bei der einmaligen Digestion liegt dagegen das Optimum bei 50°, was auch aus den schon mitgeteilten Gründen leicht erklärlich ist. (Vergl. auch Euler, Pflanzenchemie 1909 II. Teil, S. 52.)

Von 65° ab scheint die Wirkung des Enzyms sehr geschwächt zu sein. Es wird allgemein angenommen, daß bei 70° die Enzymwirkung überhaupt aufhört. Nach unseren Versuchen findet bei 70° doch noch ein Abbau statt, diese Albumosebildung kann vielleicht nicht mehr auf das Enzym zurückgeführt werden, sondern auf die Einwirkung anderer Faktoren z. B. saurer Phosphate.

Für das von uns angewandte Malz und für die kalten mit destilliertem Wasser bereiteten Auszüge, kann man den Schluß ziehen, daß, wenn man eiweißreiche Würzen haben will, es sich empfiehlt, längere Zeit beim Optimum zu digerieren. Kurzes Kochen der Würzen ist nicht empfehlenswert, da die Filtrate vom ausgeschiedenen Koagulum leicht trüb werden. Die Filtration geht am schnellsten in der Siedehitze, was neben anderen auch ein Vorzug des Schmitz'schen Brauverfahrens ist.

b) Längere Digestion.

Es ist bereits bemerkt, daß selbst bei längerer Einwirkungsdauer als 2 Stunden, das Enzym, bei niederer Temperatur (18—20°), nicht abbauend zu wirken vermag.

Früher — hie und da auch heute — wurde oft das sogenannte „kalte Einmaischen" geübt. Es bestand darin, daß das Malzschrot längere Zeit (über Nacht) mit der üblichen Menge Wasser „digeriert" wurde. Dies hatte eine größere Ausbeute zur Folge. Die Stärkekörner werden bei längerem Verweilen im Wasser aufgequollen, wodurch sie der Einwirkung der Diastase beim folgenden Maischprozeß, leichter zugänglich gemacht werden. Doch auch durch das Löslichwerden einer größeren Menge von Eiweißstoffen ist diese Ausbeutevermehrung bedingt.

Die Menge des gesamt löslichen Stickstoffs wird größer, im Verhältnis dazu auch die des koagulierbaren. Das ist ein Beweis für die Auffassung, daß bei niederer Temperatur das Enzym nicht zu wirken vermag.

Der Versuch wurde in der Weise angestellt, daß 100 gr Malzschrot mit 500 gr Wasser (destilliertes) über Nacht an kühlem Ort stehen gelassen wurden. Nachdem am zweiten Tag alles aufs ursprüngliche Gewicht gebracht war, (hier findet schon eine nennenswerte Verdunstung statt) wurde abfiltriert.

Im klaren Filtrat wurden bestimmt:

a) Gesamt löslicher Stickstoff in 25 ccm.

b) Koagulierbarer Stickstoff in 100 ccm.

a) 25 ccm Malzauszug enthalten N: 0,0294 gr

100 gr Malztrockensubstanz 0.6282 „

in % des ges. Malzstickstoffs: 41.33

b) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,03017 gr

100 gr Malztrockensubstanz : 0,16125 gr

in % des ges. Malzstickstoff : 10,61

„ „ „ „ lösl. Malzsticksloffs : 25,69

Somit eine Zunahme von 0,1397 gr als löslicher N und 0,0166 gr als koagulierbarer N, durch längeres Digerieren erzielt, gegenüber der zweistündigen Digestion.

Der Eintritt der Flockenbildung (Koagulationspunkt) wird durch längeres Digerieren bei niederer Temperatur nicht verändert.

c) Warme Extraktion.

Die folgenden Versuche wurden aus dem Grunde angestellt, um auch die Digestion bei höherer Temperatur zu berücksichtigen. Im besonderen um zu studieren, wie sich hiebei die Verhältniße stellen, in Bezug auf den löslichen und koagulierbaren Stickstoff der Würzen. Auch war es interessant zu sehen, was für einen Einfluß die erhöhte Digestionstemperatur auf den Eintritt der Flockenbildung ausübt.

Die Versuche wurden derart angestellt, dass das Malzschrott mit destilliertem Wasser (im Verhältnis 1:5) 1 Stunde lang bei der betreffenden Temperatur (gewählt wurden 45, 50, 55, 60°) unter beständigem Umrühren gehalten wurde, dann schnell auf Zimmertemperatur durch Einstellen der Becher in kaltes Wasser abgekühlt, auf's ursprüngliche Gewicht gebracht und durch ein trockenes Faltenfilter blank filtriert, was hier schneller erreicht wird, als bei der kalten Digestion. Im klaren Filtrat wurden nun folgende Bestimmungen ausgeführt:

a) gesamt löslicher Stickstoff in 25 ccm

b) koagulierbarer Stickstoff in 100 ccm

c) Koagulationstemperatur in 100 ccm

Diese Bestimmungen wurden in schon beschriebener Weise ausgeführt, worauf verwiesen werden möge.

Digestiontemperatur 45°

a) 25 ccm Auszug enthalten N : 0,02905 gr

b) 100 gr Malztrockensubstanz 0,6207 gr

in % des gesamt Malzstickstoffs 40,84

b) 100 ccm Malzauszug enthalten N : 0,01963 gr

100 gr Malztrockensubstanz : 0,10485 gr

in % des gesamt Malzstickstoffs:	6,90
in % des gesamt löslichen	16,91
c) Eintritt der Trübung 42—43°	
Vollständige Trübung 51°	
Flockenbildung 65°	

Bei der Koagulationstemperatur wurde unter öfterem Umrühren eine halbe Stunde gehalten und wie üblich verfahren.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,017398 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,09294 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs	6,11
In % des gesamt lösl. Malzstickstoffs	14,98
In % des gesamt koagul. Malzstickstoffs	88,64

bei 65° wurden somit noch 11,36 vom koagulierbaren N durch die Peptase abgebaut.

Digestionstemperatur 50°.

a) 25 ccm Malzauszug enthalten N:	0,02884 gr
100 gr Malztrockensubstanz:	0,6162 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs:	40,44
b) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,015995 gr
100 gr Malztrockensubstanz, somit:	0,08524 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs:	5,11
in % des gesamt lösl. Malzstickstoffs:	13,84
c) Eintritt der Trübung:	55—57°
Vollständige Trübung:	62°
Flockenbildung:	69—70°

Die Stickstoffbestimmung des bei dieser Temperatur ½ Stunde lange digerierten Malzauszuges und durch nachherigem Kochen erhaltenen Niederschlages ergab:

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,014906 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,07962 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs:	5,24
„ „ „ „ löslichen:	12,93
„ „ „ „ koagulierbaren:	93,19
abgebaut in % des koagulierbaren:	6,81

Digestionstemperatur 55°.

a) 25 ccm Malzauszug enthalten N:	0,02856 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,6103 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs:	40,15
b) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,01253 gr
100 gr Malztrockensubstanz:	0,06693 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs:	4,40
„ „ „ „ löslichen:	10,96

c) Eintritt der Trübung: 61°
Vollständige Trübung: ca. 69°
Flockenbildung: 73—74°

Die Stickstoffbestimmung des nach $^1/_2$stündiger Digestion in üblicher Weise erhaltenen Niederschlages ergab:

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,01197 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,06394 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs: 4,21
„ „ „ „ löslichen: 10,47
„ „ „ „ koagulierbaren: 95,03
abgebaut in % des gesamt koagulierbaren: 4,47

Digestionstemperatur 60°.

a) 25 ccm Malzauszug enthalten N: 0,025235 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,5392 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs: 35,48
b) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,00672 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,0359 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs. 2,36
„ „ „ „ löslichen: 6,66
b) Trübungseintritt: 67°
Vollständige Trübung: ca. 78°
Flockenbildung: 82°
100 ccm Malzauszug enthalten nach halbstündiger Digestion bei 82° noch an koagulierbaren Stickstoffs: 0,00668 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,03571 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs: 2,35
„ „ „ „ löslichen: 6,62
„ „ „ „ koagulierbaren[1]): 99,75
abgebaut in % des gesamt koagulierbaren: 0,43

Folgende Tafel möge die bei der warmen Extraktion erhaltenen Resultate übersichtlich veranschaulichen:

1) Es sei hier bemerkt, dass unter koagulierbaren N bei diesem Versuch, wie auch bei den anderen der warmen Extraktion, der koagulierbare N gemeint ist, den man durch Kochen des in der Wärme hergestellten Malzauszuges erhält.

Tabelle II. **Warme Extraktion.**

Helles Malz, destilliertes Wasser.

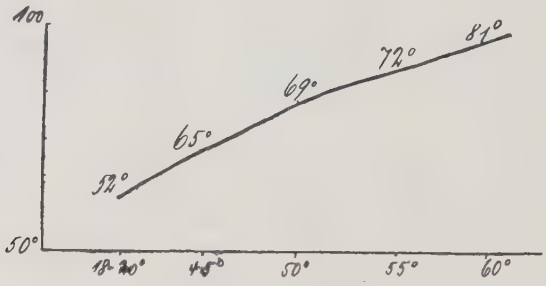
Digestions-Temperatur	Lösl. N in 100 gr Malztrockensubstanz	koagulierbarer N in 100 gr Malztrockensubstanz	Bei der koag. Temper. nach ½ Std. Digestion koagulierb. N in 100 gr Malztrockensubst.	Umgewandelter N in % des koagulierb. N im Malze
45°	0,6207	0,10485	0,09294	11,36
50°	0,6162	0,08524	0,07962	6,81
55°	0,6103	0,06693	0,06394	4,47
60°	0,5392	0,0359	0,03571	0,43

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, daß bei 45° Digestionstemperatur am meisten Stickstoff in Lösung geht; im Verhältnis zum löslichen Stickstoff steht durchaus auch der durch Kochen koagulierbare. Das hat seine Erklärung darin, daß je höher die Temperatur, destomehr Eiweiß ausgeflockt wird und in den Trebern zurückbleibt.

Da aber in den erhaltenen Würzen noch durch Kochen ausfällbares Eiweiß vorhanden ist, so scheint es nicht unwahrscheinlich, daß dies durch Faktoren bedingt ist, die ein Löslichwerden der Eiweißstoffe begünstigen, deren Wirkung aber beim Kochen zum geringen Teil aufgehoben wird. Man könnte hier in erster Linie an die Dextrine denken, die als Stabilisatoren zu wirken vermögen.

Der Koagulationspunkt nimmt ebenfalls mit steigender Digestionstemperatur zu, ein Umstand, der schließlich zu erwarten war. Die ½ stündige Digestion bei dem betreffenden Ausflockungspunkt, zeigt deutlich eine Abnahme der Fähigkeit des Enzyms abbauend zu wirken, in dem Sinne, daß mit höherer Temperatur, sowohl Digestion als auch der dadurch bedingten Koagulationstemperatur, der noch in Lösung vorhanden gerinnbaren Eiweißstoffe die Menge des abgebauten Eiweiß stark abnimmt. Bei der Digestionstemperatur von 60° z. B. beträgt der durch Kochen koagulierbare Eiweißkörper nur noch 6,66 % des im Auszug vorhandenen löslichen Stickstoffs. Von diesem koagulierbaren N wird bei einem Ausflockungspunkt von 81° durch ½ stündige Digestion hiebei 0,43 % abgebaut, eine Zahl, die fast an

der erlaubten Fehlergrenze liegt. (Dieser geringe Abbau wird vermutlich nicht vom Enzym bedingt sein, sondern hängt mit anderen Faktoren zusammen, wie bereits angedeutet.) Die Erhöhung des Koagulationspunktes, mit der Digestionstemperatur kann durch diese kleine Kurve gezeigt werden.[1])



Digestionstemperaturen

1) Die Niederschläge, die man beim Kochen der bei erhöhter Temperatur hergestellten Auszüge erhält, sind feinflockig, pulverig. Die Niederschläge lassen sich sehr gut filtrieren.

II. Versuche mit Münchner Leitungswasser.

Das Münchner Leitungswasser hat nach einer Untersuchung von J. Brand (aus Windisch, chem. Laboratorium des Brauers 1907. 137.) folgende Zusammensetzung:

Rückstand	28,3	gr im Hektoliter
Kalk	11,2	„ „ „
Magnesia	3,20	„ „ „
SO_3	0,45	„ „ „
Gesamthärte	15,7°	
Chlor	0,4	„ „ „
Kieselsäure	0,56	„ „ „
Organische Substanz entsprechend	0,2	„ Chamäleon
Salpetersäure		geringere Spuren

Mit diesem Wasser wurden genau die gleichen Versuche, wie mit destilliertem Wasser angestellt, um den Einfluß der in Leitungswasser vorhandenen anorganischen Salze (besonders Kalziumbikarbonat) auf bie Eiweißverbindungen im untersuchten Malz zu studieren. Und zwar einerseits in Bezug auf den löslichen Stickstoff, andererseits in Bezug auf den koagulierbaren und schliesslich den Einfluß des Wassers auf den Koagulationspunkt der hergestellten Auszüge.

Dass eine Verschiebung der Verhältnisse destilliertem Wasser gegenüber eintreten mußte, ist ja ohne weiteres klar, angesichts des ziemlich beträchtlichen Salzgehaltes des Wassers.

Leyser (Malz- und Bierbereitung 1900 S. 92) gibt, auf Grund von Arbeiten der Brauereiversuchsstationen in Prag eine Tabelle an, wonach ein Gehalt an Kalziumkarbonat die Menge des Stickstoffs in der Würze erhöht, Magnesiumkarbonat dagegen erniedrigt. Da nun das Kalziumkarbonat im Münchener Leitungswasser in überwiegender Menge vorhanden ist, so wird die Wirkung des Magnesiumskarbonats aufgehoben.

a) Mit Münchner Leitungswasser hergestellte kalte Auszüge.

Da hiebei genau die gleiche Arbeitsweise wie beim destiellierten Wasser angegeben, eingehalten wurde, möge darauf verwiesen werden[1]).

---

1) Es mag noch bemerkt werden, dass zu diesen Versuchen wie auch zu den Versuchen mit Gipswasser ein und dasselbe Malz verwendet werden.

Gesamt löslicher Stickstoff.

25 ccm Malzauszug enthalten lösl. Stickstoff: 0,02286 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,4933 gr
in $_0/^0$ des gesamt Malzstickstoffes: 32,45
gegenüber destilliertem Wasser ein mehr von 0,0050 gr auf Malztrockensubstanz berechnet.

Koagulierbarer Stickstoff:

Die in üblicher Weise erhaltenen Niederschläge wurden mit heissem destilliertem Wasser ausgewaschen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,028525 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1513 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs: 9,95
„ „ „ „ löslichen Malzstickstoffs: 30,67

Destilliertem Wasser gegenüber ein mehr von 0,00655 gr Koagul. N in Malztrockensubstanz.

Die Adsorbtionsfähigkeit der Eiweißstoffe für die gelösten anorganischen Salze ist für die in Betracht kommende Menge recht gering. Den Niederschlag, den man durch Kochen des Malzauszuges erhielt, wog bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0,1871 gr. Die in 100 ccm Malzauszuge erhaltene N-Menge gibt auf Eiweiß umgerechnet 0,1783 gr. Die Differenz beträgt somit 0,088 gr absorbiette Salze, wahrscheinlich aus den beim Kochen ausfallenden Karbonaten bestehend. Die beim Destiliertem Wasser besprochene Erscheinung der Hysteresis wurde auch hier beobachtet.

Das Aussehen der durch Kochen erhaltenen Niederschläge, in den mit Leitungswasser hergestellten Auszügen, ist den beim destillierten Wasser gewonnenen ähnlich. (Fetzen, Klumpen). In der Siedehitze lassen sie sich sehr gut filtrieren.

Koagulationstemperatur (Ausflockungspunkt).

Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich beim langsamen Frwärmen ganz schwach bei 38°. Die Trübung ist mehr einer sehr geringen Opaleszenz ähnlich. Mit steigender Temperatur nimmt sie an Intensität zu und erreicht bei 52—53° ihren höchsten Punkt. Die Flockenbildung beginnt bei 59—60°.

Beim destilliertem Wasser erfolgte sie bei 52°. Somit ist sie beim Münchner Leitungswasser um 7—8° gestiegen.

Diese Verschiebung ist vermutlich der im Münchner Leitungswasser vorhandenen Kationen zuzuschreiben (vor allem dem Kalk).

In gleicher Weise wie beim entsprechenden Versuch mit destilliertem Wasser wurde auch beim Leitungswasser eine halbe Stunde bei der Koagulationstemperatur digeriert, gekocht u. s. w. wie beim destilliertem Wasser verfahren.

100 ccm Malzauszug enthalten nach $^1/_2$ stündiger Digestion bei 60° an durch Kochen noch koagulierbaren Stickstoff 0,02676 gr

100 gr Malztrockensubstanz 0,1430 gr

In % des gesamt Malzsticksoffs : 9,41

„ „ „ „ löslichen : 28,99

„ „ „ „ koagulierbaren: 94,52

Durch $^1/_2$ stündige Digestion abgebaut in % des koag. N somit 5,48

Digestion 35° 1 Stunde, 60° $^1/_2$ Stunde Kochen.

Die Erscheinung, daß nach erfolgter 1 stündiger Digestion unterhalb der eigentlichen Koagulation, der Ausflockungpunkt, durch die Erhöhung der Konzentration und dadurch bedingte Verringerung des Dispersitätsgrades, erniedrigt wird, wurde auch hier bemerkt. Die Flocken erscheinen nunmehr bei 56.°

Die Stickstoffbestimmung ergab:

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,024605 gr

100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1314 „

In % des ges. Malzstickstoffs: 8,65

„ „ „ „ lösl. „ 26,63

„ „ „ „ koag. „ 86,85

abgebaut „ „ des letzteren: 13,15

Digestion 40° 1 Stunde, 60° $^1/_2$ Stunde Kochen.

Die Flocken erscheinen nach erfolgter Digestion bei 52-53°.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:0,024395 gr

100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,13035

In % des ges. Malzstickstoffs: 8,56

„ „ „ „ lösl. „ 24,63

„ „ „ „ koag. „ 86,03

abgebaut „ „ „ „ „ „ 13,97

Digestion 45° 1 Stunde, 60° ½ Stunde, Kochen.

Flockenbildung bei 50°.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02401 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1283 „

	In %	des	ges.	Malzstickstoffs:		8,44
	„	„	„ „	lösl.	„	26,01
	„	„	„ „	koag.	„	84,82
abgebaut	„	„	„ „	„	„	15,16

Digestion 50° 1 Stunde, 60° ½ Stunde, Kochen.

Flockenbildung nach etwa 30 Minuten vom Beginn der Digestion.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02388 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,12755 „

	In %	des	ges,	Malzstickstoffs:		8,39
	„	„	„ „	lösl.	„	25,87
	„	„	„ „	koag.	„	84,29
abgebaut	„	„	„ „	„	„	15,71

Digestion 55° 1 Stunde, 60° ½ Stunde, Kochen.

Flockenbildung erfolgt nach etwa 10 Minuten vom Beginn der Digestion

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02446 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1307 „

	In %	des	ges.	Malzstickstoffs:		8,60
	„	„	„ „	lösl.	„	26,50
	„	„	„ „	koag.	„	86,39
abgebaut	„	„	„ „	„	„	13,61

Ohne Berücksichtigung der Koagulationstemperatur wurde nun folgende Versuchsreihe angestellt aus gleichem Grunde, wie dies bei destilliertem Wasser beschrieben ist.

Digestion 35° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02602 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1390 „

	In %	des	ges.	Malzstickstoffs:		9,15
	„	„	„ „	lösl.	„	28,18
	„	„	„ „	koag.	„	91,88
abgebaut	„	„	„ „	„	„	8,12

Digestion 40° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02546 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1360 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 8,95
„ „ „ „ lösl. „ 27,58
„ „ „ „ koag. „ 89,89
abgebaut „ „ „ „ „ „ 10,11

Digestion 45°, 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,0253 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,13515 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 8,89
„ „ „ „ lösl. „ 27,42
„ „ „ „ koag. „ 89 34
abgebaut „ „ „ „ „ „ 10,66

Digestion 50°, 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,0250 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,13355 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 8.79
„ „ „ „ lösl. „ 27,08
„ „ „ „ koag. „ 88,28
abgebaut „ „ „ „ „ „ 11,72

Digestion 55°, 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02555 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1365 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 8,98
„ „ „ „ lösl. „ 27,67
„ „ „ „ koag. „ 90,22
abgebaut „ „ „ „ „ „ 9,78

Digestion 60° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,026 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1389 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 9,14
„ „ „ „ lösl. „ 28,16
„ „ „ „ koag. „ 91,81
abgebaut „ „ „ „ „ „ 8,19

Digestion 65° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02657 gr
100 gr Malztrockensubtanz somit: 0,1419 „
In % des ges. Malzstickstoffs 9,34
„ „ „ „ lösl. „ 28,77
„ „ „ „ koag. „ 93,79
abgebaut „ „ „ „ „ „ 6,21

Digestion 70° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02677 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,14315 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 9,42
„ „ „ „ lösl. „ 29,03
„ „ „ „ koag. „ 94,62
abgebaut „ „ „ „ „ „ 5,38

In der nun folgenden Tafel sind die bei den Versuchen mit Münchner Leitungswasser erzielten Resultate in übersichtlicher Weise zusammengestellt.

Wie man daraus sieht, wirkt in, mit kaltem Leitungswasser hergestelltem Malzauszug die Peptase in anderer Weise als dies bei den, aus destilliertem Wasser bereiteten Auszügen der Fall war. Und zwar ist zu bemerken, daß obwohl die Menge des in Lösung gegangenen Eiweißkörpers, sowie die Menge des aus diesem löslichen Stickstoff beim Kochen koagulierenden, größer geworden sind, die Menge des abgebauten N, bei Einhaltung aller anderen Bedingungen (die beim destillierten Wasser gegeben wurden) viel geringer ist. Die Peptase baut in mit Münchener Leitungswasser hergestellten Auszügen weniger ab, sie wirkt weit schwächer als bei destilliertem Wasser.

Dieser Umstand hat seine Ursache in der Anwesenheit der anorganischen Salze des Wassers die hemmend zu wirken vermögen.

Tabelle III. **Helles Darrmalz.**

Kalte, mit Münchener Leitungswasser hergestellte, Auszüge.

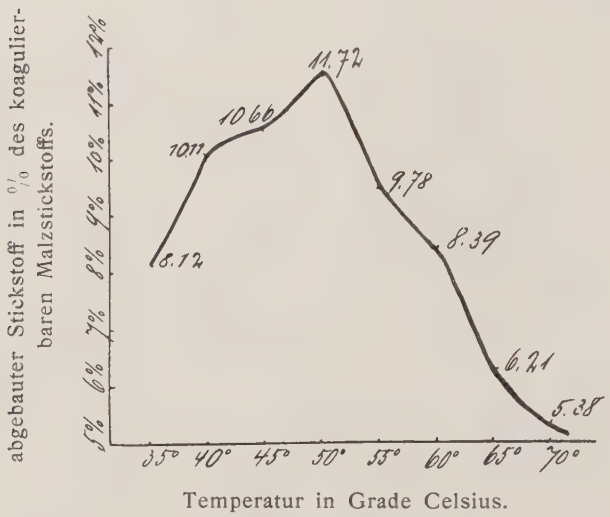
Gesamt Stickstoff, Trockensubstanz: **1,52** %
Löslicher Stickstoff in Malztrockensubstanz: **0,4933** gr
Koagulierbarer Stickstoff in Malztrockensubstanz: **0,1513** gr

	Digestion bei nebenstehender Temperatur 1 Stunde, bei 60° ½ Stunde, Kochen					Digestion bei nebenstehender Temperatur 1 Stunde, Kochen				
Temperatur in Graden Celsius	koagulierb. N in 100 gr Malztrockensubstanz	koag. N in % des gesamt Malzstickstoffs	koag. N in % des löslichen Malzstickstoffs	koag. N in % des koag. N im Malzstickstoff	abgebauter N in % des koag. N im Malz.	koag. N in 100 gr Malztrockensubstanz	in % des gesamt Malzstickstoffs	in % des löslichen N im Malzstickstoff	in % des koag. N im Malzstickstoff	abgebaut in % des koag. N im Malzstickstoff
35°	0,1314	8,65	26,63	86,85	13,15	0,139	9,15	28,18	91,88	8,12
40°	0,13035	8,56	26,43	86,03	13,97	0,136	8,95	27,58	89,89	10,11
45°	0,1283	8,44	26,01	84,82	15,18	0,13515	8,89	27,42	89,34	10,66
50°	0,12755	8,39	25,87	84,29	15,71	0,13355	8,79	27,08	88,28	11,72
55°	0,1307	8,60	26,50	86,39	13,61	0,1365	8,98	27,67	90,22	9,78
60°	—	—	—	—	—	0,1389	9,14	28,16	91,81	8,19
65°	—	—	—	—	—	0,1419	9,34	28,77	93,79	6,28
70°	—	—	—	—	—	0,14315	9,42	29,03	94,62	5,38

Die zu dieser Tabelle gehörenden Kurven sind auf folgender Seite aufgetragen.

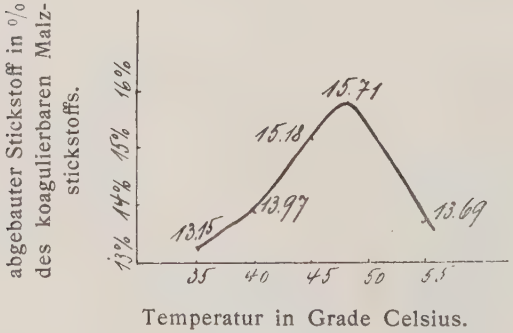
Kurve 3a.

Digestion bei der betr. Temperatur 1 Stunde, bei 60° ½ Stunde, Kochen.



Kurve 3b.

Digestion bei der betr. Temperatur 1 Stunde, Kochen.



Das Optimum der Enzymeinwirkung liegt auch hier, wie beim dest. Wasser bei 50°. Durch zweimalige Digestion wird natürlich mehr abgebaut als bei einmaliger der Fall ist.

Bei 70° ist die Enzymwirkung sehr geschwächt, die Menge des abgebauten Stickstoffs beträgt hier nur 5,38 % vom koagulierb. Malzstickstoff.

Längere Digestion (über Nacht).

Löslicher Stickstoff.

25 ccm mit Münchner Leitungswasser nach 12 stündiger Digestion bei Zimmertemperatur hergestellten Malzauszuges

enthalten 0,02758 gr N
100 gr Malztrockensubstanz: 0,5894 „ „
In % des gesamt Malzstickstoffs: 38,74

Gegenüber der gewöhnlichen kalten Auszüge eine Zunahme von: 0,0961 gr löslichen N auf Malztrockensubstanz berechnet.

Koagulierbarer Stickstoff.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,03115 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,16645 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 10,96
„ „ „ „ lösl. „ 28,24

Gegenüber der gewöhnlichen kalten Auszüge eine Zunahme von: 0,01515 gr koagulierbaren Stickstoff auf Malztrockensubstanz bezogen.

Der Ausflockungspunkt liegt unverändert.

Warme Extraction.

Es wurde hiebei in gleicher Weise verfahren wie dies bei destilliertem Wasser näher beschrieben. Die gewählten Digestionstemperaturen waren 45, 50, 55 und 60°. In dem jeweiligen klaren Filtrat wurden bestimmt:

a) Löslicher Stickstoff in 25 ccm Auszug
b) Koagulierbarer Stickstoff in 100 ccm
c) Ausflockungspunkt

Da wie man sehen wird, der Ausflockungspunkt der einzelnen Auszüge sehr hoch liegt, ist der Gedanke sehr nahe gelegt, daß nur eine unbedeutende Umwandlung der Eiweißstoffe, durch die ½ stündige Digestion bei dieser Temperatur stattfinden kann.

Wir sahen ausserdem, daß selbst bei den kalt hergestellten Auszügen die 1 stündige Digestion oberhalb der eigentlichen Koagulation (60°) geringe Werte in der Menge des abgebauten Stickstoffs ergab. Aus diesen Erwägungen wurden nur die Temperatur, bei der die Flockenbildung eintritt, bestimmt. Von einer Digestion wurde Abstand genommen.

Die erhaltenen Zahlen für den löslichen und koagulierbaren N geben übrigens einen Überblick der Sachlage ab.

Digestiontemperatur 45°

a) 25 ccm Malzauszug enthalten N: 0,027875 gr
b) 100 gr Malztrockensubstanz 0,5956 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs 39,19
b) 100 ccm Malzauszug enthalten N : 0,02202 gr
100 gr Malztrockensubstanz : 0,1176 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs: 7,74
in % des gesamt löslichen 19,75
c) Eintritt der Trübung 48—50°
Flockenbildung 68°

Digestionstemperatur 50°.

a) 25 ccm Malzauszug enthalten N: 0,02648 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,5658 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs: 37,32
b) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,015645 gr
100 gr Malztrockensubstanz, somit: 0,08358 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs: 5,49
in % des gesamt lösl. Malzstickstoffs: 14,78
c) Eintritt der Trübung: 59—60°
Flockenbildung: 74°

Digestionstemperatur 55°.

a) 25 ccm Malzauszug enthalten N: 0,02612 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,5581 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs: 36,72
b) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,01287 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,06875 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs: 4,52
„ „ „ „ löslichen: 12,31
c) Beginn der Trübung 64—65°
Flockenbildung 77°

Digestionstemperatur 60°.

a) 25 ccm Malzauszug enthalten lösl. N: 0,02358 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,5038 „
In % des Gesamtmalzstickstoffs: 33,15

b) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,007323 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,03912 „
In % des gesamt Malzstickstoffs: 2,63
„ „ „ „ lösl. 7,78
c) Eintritt der Trübung: 68—70°
Flockenbildung: Über 80° ganz geringe Flockung.

Uebersichtlich zusammengestellt sind die erhaltenen Resultate folgende:

Tafel IV. **Warme Extraktionen mit Münchener Leitungswasser.**

Digestions-Temperatur	Löslicher N in 100 gr Malztrocken-substanz	Koagulierb. N in 100 gr Malztrocken-substanz	Flockenbildung
45°	0,5956	0,1176	68°
50°	0,5658	0,08358	74°
55°	0,5581	0,06875	77°
60°	0,5038	0,03912	über 80°

Mit zunehmender Digestionstemperatur ist also eine Abnahme der Würzen sowohl in dem Gehalt an löslichen als auch in dem Gehalt an koagulierbaren Stickstoff zu verzeichnen.

Die gleichen Verhältnisse fanden wir auch beim destillierten Wasser. Im Vergleich damit ist aber die Menge des löslichen Stickstoffs in Auszügen die bei höherer Temperatur mit Leitungswasser hergestellt wurden, geringer. Der koagulierbare Stickstoff ist fast gleich geblieben. Die Anwesenheit anorganischer Salze übt also einen gewissen Einfluß aus, in dem Sinne, daß entweder die Enzymwirkung gehemmt, oder Eiweißstoffe ausgeflockt werden.

Für das Münchener Leitungswasser kann man wohl in Anbetracht der erhaltenen Zahlen den Schluß ziehen, daß, je höher die Digestionstemperatur (somit auch die Einmaischtemperatur) um so weniger Eiweißstoffe in Lösung gehen und umgekehrt. Mit anderen Worten, hohe Einmaischtemperatur hat eiweißarme Würzen zur Folge.

III. Versuche mit Gipswasser.

Ueber die Wirkung, die der Gips beim Brauprozeß ausübt, liegt eine ziemlich umfangreiche Literatur vor.

Geissler[1]) spricht die Vermutung aus, daß Gips die Koagulation der Eiweißstoffe befördert, somit eiweißärmere Würzen entstehen sollen. (Gibt aber dann später selbst an, daß das möglicherweise nicht zutrifft). Lintner sen. ist bezüglich der Klärwirkung der Meinung, daß Gips gewisse Stoffe aus der Würze entfernt, namentlich Eiweiß und Phosphorsäure. Nach Southby[2]) soll Gips gar keine Wirkung ausüben. Er will nachgewiesen haben, daß destilliertes Wasser ebensoviel Stickstoff aus der Würze entfernt, wie Gipswasser. Demgegenüber stehen die Versuche von Ehrich[3]), der in mit Gipswasser hergestellten Würzen, vielmehr Stickstoff erhielt als in mit gipsfreiem Wasser bereiteten, was auch von Lott[4]) bestätigt wird. Windisch und Boden[5]) haben dagegen gefunden, daß Gipszusatz den Vergärungsgrad herabmindere, den Stickstoffgehalt erhöhe, infolge Bildung von Aminosäuren; daß das Bier Neigung zur Glutintrübung zeige und mitunter härter sckmecke. Thausing[6]) aber sagt, dass dies seinen Erfahrungen in manchen Punkten widerspricht.

In jüngster Zeit hat Emslander (Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Kolloide. 3. Bd. b. S. 159. 1910) Versuche in dieser Richtung veröffentlicht und kommt zu dem Ergebnis, daß Gipswasser mehr Eiweißstoffe in Lösung bringt als gipsfreies Wasser.

Um vergleichbare Resultate mit destilliertem und Münchener Leitungswasser zu bekommen, wurden folgende Versuche in genau gleicher Weise wie beschrieben, mit einem destilliertem Wasser, das 20 mgr. Gips im Liter enthielt, angestellt.

1. Kalte, mit Gipswasser hergestellte Auszüge.

Löslicher Stickstoff.

25 ccm Malzauszug enthalten lösl. N:	0,02322 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,4962 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	23,65

Zunahme gegenüber destilliertem Wasser auf Malztrockensubstanz berechnet: 0,0077 gr; gegenüber Leitungswasser: 0,003 gr.

---

1) Der Bayerische Bierbrauer 1876. 244.
2) Moritz und Morris, Handbuch der Brauwissenschaft.
3) Handbuch der Bierbrauerei. 1898. 47.
4) Journal of the federat. Inst. of Brewing, 1897. 358.
5) Wochenschrift f. Brauerei. 1904. 21. 775.
6) Bierbrauerei und Malzfabrikation.

Koagulierbarer Stickstoff.

100 ccm Malzauszug enthalten koagul. N: 0,02426 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,13065 gr
In % des ges. Malzstickstoffs: 8,59
„ „ „ löslichen: 26,32
Abnahme gegenüber dest. Wasser: 0,014 gr auf Malztr.
Abnahme gegenüber Leitungswasser: 0,02075 gr „ „
Der Gips wirkt somit als Stabilisator.

Der getrocknete Niederschlag wog: 0,1598 gr, auf Eiweiß umgerechnet ergibt die, durch Kochen des Auszuges und Stickstoffbestimmung des ausgeschiedenen Koagulums als Wert 0,15163 gr. Adsorbiert somit 0,00817 gr.

Die Adsorbtionsfähigkeit für Gips ist wie wir sehen eine ziemlich beträchtliche.

Ausflockungstemperatur.

Beginn der Trübung etwa 40°. Bei 48—50° erreicht sie ihren höchsten Punkt. Flockenbildung erfolgt bei 45—55°. Die Verschiebung des Koagulationspunktes durch Gipszusatz zum destillierten Wasser beträgt 3° mehr destilliertem Wasser gegenüber, Leitungswaser aber 5° weniger.

Durch halbstündige Digestion bei 55° vermag das Enzym nur 5,14 % vom koagulierbaren Stickstoff abzubauen, wie folgende Zahlen beweisen:

100 ccm Malzauszug enthalten koagul. N: 0,02319 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,12385 gr
In % des ges. Malzstickstoffs 8,15
„ „ „ löslichen 24,97
„ „ „ koagulierbaren 94,86

Es scheint das dem Gips einen hemmenden Einfluß zuzuschreiben ist, wie auch die späteren Versuche zeigen werden.

Digestion 35° 1 Stunde, 55° ½ Stunde, Kochen.

Nach erfolgter Digestion bei 35° erscheinen die Flocken nunmehr bei 50—51°.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02201 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,11763 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 7,74
„ „ „ „ lösl. „ 23,70
„ „ „ „ koag. „ 90,04
abgebaut „ „ „ „ „ „ 9,96

Digestion bei 40° 1 Stunde, 55° ½ Stunde, Kochen.

Flockenbildung 43—44°

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02165 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1157 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 7,61
„ „ „ „ lösl. „ 23,32
„ „ „ „ koag. „ 88,58
abgebaut „ „ „ „ „ „ 11,42

Digestion 45° 1 Stunde, 55° ½ Stunde, Kochen.

Flockenbildung nach etwa 40 Minuten vom Beginn der Digestion.

100 ccm Malzauszug enthalten koagul. N: 0,02101 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1123 gr
In % des ges. Malzstickstoffs 7,39
„ „ „ lösl. „ 22,635
„ „ „ koag. „ 85,97
abgebaut „ „ „ „ „ 14,03

Digestion 50° 1 Stunde, bei 55° ½ Stunde, Kochen.

Flockenbildung 10—15 Minuten nach Beginn der Digestion.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02045 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1093 gr
in % des gesamt Malzstickstoffs: 7,19
„ „ „ „ löslichen: 22,03
„ „ „ „ koagulierbaren: 83,68
abgebaut in % des koagulierbaren: 16,32

Digestion 35° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enhalten koag. N: 0,02322 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,12405 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs 8,16
In „ des gesamt lösl. Malzstickstoffs 25,01
In „ des gesamt koagul. Malzstickstoffs 95,01
abgebaut in % des koagulierbaren: 4,99

Digestion 40° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02294 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,12253 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 8,06
„ „ „ „ lösl. „ 24,69
„ „ „ „ koag. „ 93,78
abgebaut „ „ „ „ „ „ 6,22

Digestion 45° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,0226 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,1207 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 7,94
„ „ „ „ lösl. „ 24,32
„ „ „ „ koag. „ 92,41
abgebaut „ „ „ „ „ „ 7,59

Digestion 50° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,0221 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,11805
In % des ges. Malzstickstoffs: 7,74
„ „ „ „ lösl. „ 23,80
„ „ „ „ koag. „ 90,42
abgebaut „ „ „ „ „ „ 9,58

Digestion 55° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02205 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,11772 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs: 7,75
„ „ „ löslichen „ 23,72
„ „ „ koagulierb. „ 90,11
abgebaut in % des koagulierb. Malzstickstoffs: 9,89

Digestion 60° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,02235 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,1194 gr
In % des gesamt Stickstoffs im Malz: 7,86
„ „ „ löslichen „ „ „ 24,06
„ „ „ koagulierb. „ „ „ 91,42
abgebaut in % des koagulierb. Malzstickstoffs: 8,58

Digestion 65° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,02327 gr
100 gr Malztrockensubstanz:	0,12435 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	8,18
„ „ „ löslichen „	25,05
„ „ „ koagulierb. „	95,18
abgebaut in % des koagulierb. Malzstickstoffs:	4,82

Digestion 70° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,02368 gr
100 gr Malztrockensubstanz:	0,1265 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	8,32
„ „ „ löslichen „	25,49
„ „ „ koagulierb. „	96,85
abgebaut in % des koagulierb. Malzstickstoffs:	3,15

Tafel V.

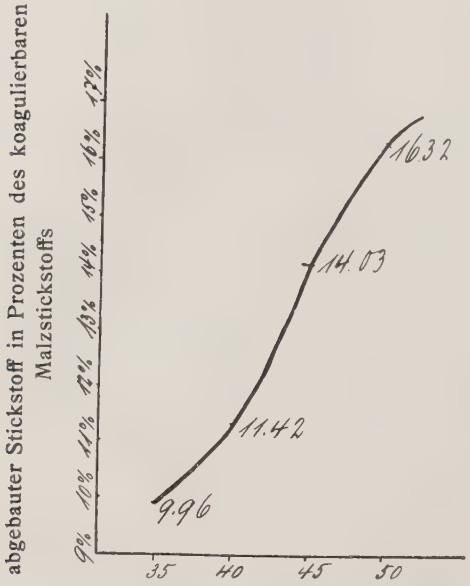
Kalte, mit Gipswasser hergestellte Malzauszüge.

Gesamt Stickstoff: 1,52 % auf Malztrockensubstanz bezogen.
Löslicher „ **0,4962** gr „ „ „
Koagulierbarer N: **0,13065** gr „ „ „

Temperatur in Graden Celsius	Bei nebenstehender Temperatur 1 Stunde digeriert, dann bei 55° ½ Stunde, Kochen					Bei nebenstehender Temperatur 1 Stunde digeriert, Kochen				
	koag. N in 100 gr Malztrockensubstanz	koag. N in % des ges. Malzstickstoffs	koag. N in % des lösl. Malz-N	koag. N in % des koag. Malz-N	abgebauter N in % des koag. N im Malze	koag. N in 100 gr Malztrockensubstanz	koag. N in % des ges. Malz-N	koag. N in % des lösl. Malz-N	koag. N in % des koag. Malz-N	abgebaut in % des koag. N im Malze
35	0,11763	7,74	23,7	90,04	9,96	0,12405	8,16	25,01	95,01	4,99
40	0,1157	7,61	23,32	88,58	11,42	0,12253	8,06	24,685	93,78	6,22
45	0,1123	7,39	23,64	85,97	14,03	0,1207	7,94	24,32	92,41	7,59
50	0,1093	7,19	22,03	83,68	16,32	0,11805	7,74	23,80	90,42	9,58
55	—	—	—	—	—	0,11772	7,70	23,72	90,11	9,89
60	—	—	—	—	—	0,1194	7,86	24,06	91,42	8,58
65	—	—	—	—	—	0,12435	8,18	25,05	95,18	4,82
70	—	—	—	—	—	0,1265	8,32	25,49	96,85	3,15

Kurve 5a.

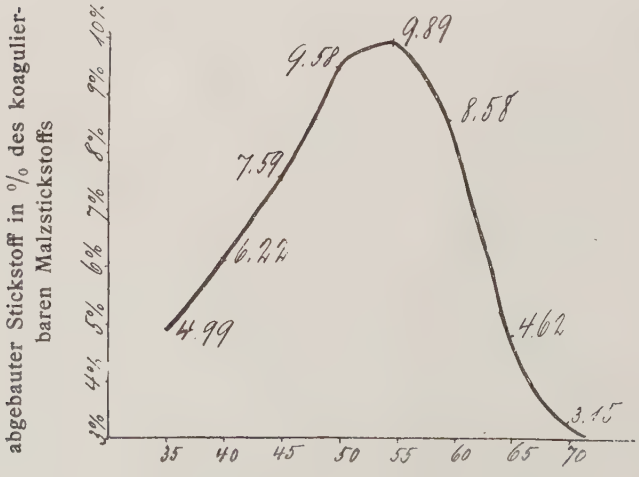
Digestion bei der betreffenden Temperatur 1 Stunde, bei 55° ½ Stunde, Kochen.



Temperaturen in Graden Celsius.

Kurve 5b.

Digestion bei der betreffenden Temperatur 1 Stunde, Kochen.



Digestionstemperatur in Graden Celsius.

Die Tabelle und die ihr zugehörigen Kurven zeigen, das für die Gipswasserversuche das Optimum bei 50° liegt für zweimalige Digestion, für einmalige aber bei 55°. Die Menge des bei verschiedenen Temperaturen abgebauten Stickstoffs ist gering. In dieser Beziehung nähert sich das Gipswasser dem Münchener Leitungswasser.

Längere Digestion (über Nacht).

Löslicher Stickstoff.

25 ccm Malzauszug enthalten löslichen Stickstoff:	0,028175 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,6020 gr
In Prozent des gesamt Malzstickstoffs:	39,61

Der zweistündigen Digestion gegenüber eine Zunahme von 0,1058 gr löslichen N auf Malztrockensubstanz zu verzeichnen.

Koagulierbarer Stickstoff.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,027180 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,1452 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	9,55
„ „ „ „ löslichen:	24,13

Gegenüber der zweistündigen Digestion eine Zunahme von 0,01455 gr koagulierbarer N zu verzeichnen.

Der Ausflockungspunkt blieb unverändert.

Warme Extraktion.

Es wurden hiebei nur folgende Temperaturen berücksichtigt: 45 und 55—60°, auch wurde nur der lösliche und koagulierbare Stickstoff, sowie der Ausflockungspunkt bestimmt, aus dem beim Münchener Leitungswasser angegebenen Gründen.

Digestionstemperatur 45°.

a)	25 ccm Malzauszug enthalten lösl. N:	0,027195 gr
	100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,5811 gr
	In % des gesamt Malzstickstoffs:	38,23
b)	100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,019985 gr
	100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,10674 gr
	In % des gesamt Stickstoffs im Malz:	7,02
	„ „ „ „ löslichen:	18,36
c)	Eintritt der Trübung:	58°
	Flockenbildung:	62°

Digestionstemperatur 55 bis 60°.

a) 25 ccm Malzauszug enthalten lösl. N: 0,023485 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,5018 gr
In % des gesamt N im Malze: 33,02
b) 100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,005285 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,028243 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs: 1,86
„ „ „ „ löslichen: 5,63
c) Eintritt der Trübung: 65°
Flockenbildung: bei 80 bis 82°

Da hiebei die gleiche Gesetzmäßigkeit zu finden ist, wie bei dem Versuch mit destilliertem und Leitungswasser — und zwar mit erhöhter Digestionstemperatur Abnahme in Gehalt der Würzen an löslichem und koagulierbarem Stickstoff, Erhöhung des Ausflockungspunktes — möge das dort Gesagte auch für diese Versuchsreihe seine Gültigkeit haben.

Die Versuche mit dem hellen Malz haben gezeigt, daß die Peptase wohl eine Wirkung auszuüben vermag, deren Optimum beim destillierten Wasser bei 45—50° für Münchener Leitungswasser bei 50° und für Gipswasser bei 50—55° liegt. Doch ist selbst bei 35° je nach der Versuchsanordnung eine mehr oder minder bemerkenswerte Wirkung zu verspüren.

Was den löslichen und koagulierbaren Stickstoff angeht, so kann folgendes bemerkt werden:

Beim Gipswassser ist der Gehalt an löslichem Stickstoff am größten, während der koagulierbare am geringsten ist. Destilliertes Wasser nimmt eine Mittelstellung zwischen dem Münchener Leitungs- und dem Gipswasser ein.

Die Enzymwirkung äußert sich am kräftigsten in mit destilliertem Wasser bereiteten Auszügen, was jedenfalls auf die Abwesenheit von Salzen zurückzuführen ist, die das Enzym in seiner Tätigkeit hemmen würden.

II. Dunkles Darrmalz.

Mit diesem, nach Münchener Art gekeimten und gedarrten Malze, von normaler Auflösung, das einen Wassergehalt von 3,93 % (96,07 % Trockensubstanz) hatte, wurden die gleichen Versuche angestellt, wie mit dem hellen Malz bei genauer Einhaltung der dort beschriebenen Arbeitsweise.

Die Versuche mit Gipswasser wurden aber unterlassen, da zur Herstellung eines nach Münchener Art hergestellten Bieres gipshaltiges Wasser von geringer Bedeutung ist.

Auch von einer Koagulationstemperaturbestimmung mit nachfolgender ½stündiger Digestion bei dieser Temperatur wurde Abstand genommen, da wie es sich herausstellte, dieses Malz (wie auch die dunklen Malze überhaupt)[1]) keinen eigentlichen Ausflockungspunkt besitzen.

Es wurden somit Versuche angestellt:

a) mit destilliertem Wasser (kalte und warme Auszüge.)

b) mit Münchener Leitungswasser (ebenfalls kalte und warme Auszüge).

1. Versuche mit destilliertem Wasser.

Kalte, durch 2stündige Digestion hergestellte Auszüge.

Es möge vorerst bemerkt werden, daß das Malz 1,64 % Gesamt-Stickstoffgehalt, auf Malztrockensupstanz bezogen, enthielt.

Löslicher Stickstoff.

25 ccm des, durch 2 Std. Digestion bei Zimmertemperatur erhaltenen, Malzauszuges enthielten: 0,01992 gr löslichen Stickstoff

100 gr Malztrockensubstanz: 0,4148 „ „ „

In % des gesamt Malzstickstoffs 25,30

Koagulierbarer Stickstoff.

100 ccm Malzauszug enthalten 0,01948 gr durch Kochen koagulierbaren Stickstoff. 100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1014 gr

In % des gesamt Malzstickstoffs: 6,18

„ „ „ löslichen „ 24,45

Die Flocken, die erst nach Beginn des Kochens[2]) erscheinen, lassen sich gut filtrieren[3]); bilden jedoch keine Fetzen oder große, zusammenhängende Klumpen, wie dies beim hellen Malz der Fall war, sind vielmehr klein, pulverförmig.

---

1) Die diesbezüglichen Versuche werden später erörtert werden.

2) Etwa 10—15 Minuten.

3) Jedoch nicht so gut wie beim hellen Malz. Die kleinen Flocken zeigen Neigung, die Filterporen alsbald zu verstopfen.

Digestion bei 35° 1 Stunde, Kochen.

Die Flockenbildung erfolgt in diesem Falle nach etwa 4—6 Minuten langsamen Kochen.

100 ccm Malzauszug enthalten nach 1 Stunde Digestion bei 35° noch an durch Kochen koagulierbaren Stickstoff: 0,01774 gr

100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,09233 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	5,63
„ „ „ löslichen „	22,26
„ „ „ koagulierbaren „	91,06
abgebaut in % des koagulierb. Malzstickstoffs:	8,94

Digestion 40° 1 Stunde, Kochen.

Flockenbildung nahe der Kochtemperatur. Flocken größer, bei besserer Filtration wie vorhergehend.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,01694 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,08816 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	5,39
„ „ „ löslichen „	21,25
„ „ „ koagulierb. „	86,94
abgebaut in % des koag. Malzstickstoffs:	13,06

Digestion 45° 1 Stunde, Kochen,

Flockenbildung etwa 95°.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,016275 gr
100 gr Malztrockensubstanz:	0,08471 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	5,17
„ „ „ löslichen „	20,5
„ „ „ koagulierb. „	83,54
abgebaut in % des koag. Malzstickstoffs:	16,46

Digestion 50° 1 Stunde, Kochen.

Flockenbildung: 87—90°.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,01589 gr
100 gr Malztrockensubstanz:	0,0827 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	5,04
„ „ „ löslichen „	19,93
„ „ „ koagulierb. „	81,56
abgebaut in % des koag. Malzstickstoffs:	18,44

Digestion 55° 1 Stunde, Kochen.

Flockenbildung 78°.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,016835 gr
100 gr Malztrockensubstanz:	0,08762 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	5,34
„ „ „ löslichen „	21,12
„ „ „ koagulierb. „	86,41
abgebaut in % des koagulierb. Malzstickstoffs:	13,59

Digestion 60° 1 Stunde, Kochen.

Flockenbildung: 72°. Größere, sich zusammenballende, schnell filtrierende Flocken.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,017231 gr
100 gr Malztrockensubstanz:	0,08974 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	5,47
„ „ „ löslichen „	21,63
„ „ „ koagulierb. „	88,50
abgebaut in % des koag. N im Malze:	11,50

Digestion 65° 1 Stunde, Kochen.

Flockenbildung nach etwa 35 Minuten vom Beginn der Digestion.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,017535 gr
100 gr Malztrockensubstanz:	0,087675 gr
In % des gesamt Stickstoffs im Malz:	5,57
„ „ „ löslichen „ „ „	22,00
„ „ „ koagulierb. „ „ „	90,01
abgebaut in % des koagulierb. Malzstickstoffs:	9,99

Digestion 70° 1 Stunde, Kochen.

Flockenbildung nach 15—18 Minuten vom Beginn der Digestion.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,01799 gr
100 gr Malztrockensubstanz:	0,09363 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	5,71
„ „ „ löslichen „	22,57
„ „ „ koagulierb. „	92,34
abgebaut in % des koagulierb. N im Malze:	7,66

Folgende Tabelle und die dazu gehörende Kurve enthalten die bei den Versuchen mit dest. Wasser, mit einem dunklen Malz, erhaltenen Resultate übersichtlich zusammengestellt.

Tafel VI. **Dunkles Darrmalz.**

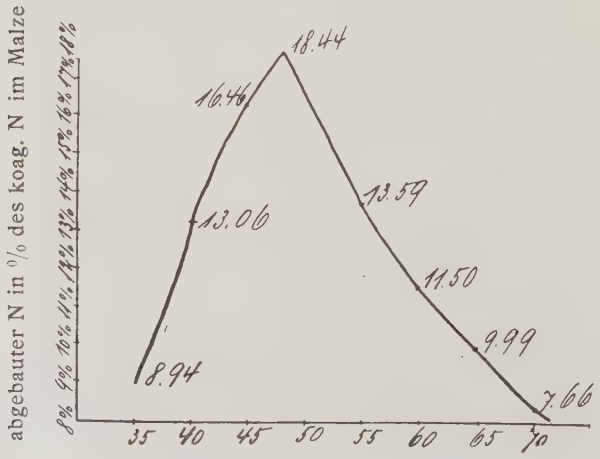
Kalte, mit destilliertem Wasser, durch 2 Std. Digestion bei Zimmertemperatur, erhaltene Auszüge.

Gesamt Stickstoff: 1,64 %; löslicher N: **0,4148** gr; koagulierbarer N: **0,1014** gr. In 100 gr Malztrockensubstanz.

Digestionstemperaturen	1 Stunde bei nebenstehender Temperatur digeriert, dann gekocht				
	koagulierbarer Stickstoff in 100 gr Malztrockensubstanz	koag. N in % des gesamt Malzstickstoffs	koag. N in % des löslichen Malzstickstoffs	koag. N in % des koagulierb. Malzstickstoffs	abgebaut in % des gesamt koagulierb. Malz-N.
35°	0,09233	5,63	22,26	91,06	8,94
40°	0,08816	5,39	21,25	86,94	13,06
45°	0,08471	5,17	20,5	83,54	16,46
50°	0,0827	5,04	19,93	81,56	18,44
55°	0,08762	5,34	21,12	86,41	13,59
60°	0,08974	5,47	21,63	88,50	11,50
65°	0,09127	5,57	22,00	90,01	9,99
70°	0,09363	5,71	22,57	92,34	7,66

Kurve 6. Dunkles Darrmalz. Kalte Auszüge.

1 Stunde bei der betr. Temperatur digeriert, dann gekocht.



Temperatur in Graden Celsius.

Beim dunklen Malz sind somit die gleichen Verhältnisse zu finden wie beim hellen; für die 1stündige Digestion und direktes Kochen liegt das Optimum bei 50° Celsius. In der Zeiteinheit wird hier am meisten abgebaut. Die Menge des abgebauten Stickstoffs in Prozenten des koagulierbaren N, gegenüber den gleichen Versuchen mit destilliertem Wasser und hellem Malz etwas größer. Die Anwesenheit von Stabilisatoren — in erster Linie die erhöhte Dextrinmenge — könnte mit beeinflußend sein.

Ueber Nacht Digestion.

Löslicher Stickstoff.

25 ccm Malzauszug (15 Std. Digestion bei Zimmertemperatur) enthalten löslichen Stickstoff: 0,02289 gr

100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,4765 gr

In % des gesamt Malzstickstoffs: 29,06

Koagulierbarer Stickstoff.

100 ccm Malzauszug enthalten durch Kochen koagul. N: 0,01992 gr

100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,1036 gr

In % des ges. Malzstickstoffs: 6,32

„ „ „ löslichen „ 21,74

Der zweistündigen Digestion gegenüber ist eine Zunahme von 0,0617 gr löslichen und 0,0022 gr durch Kochen koagulierbaren Stickstoff zu verzeichnen.

Warme Extraktionen.

Als Digestionstemperaturen wurden gewählt 50° und 60° und die erhaltenen Resultate, sowohl was den löslichen als auch den koagulierbaren Stickstoff anbetrifft, sind in folgendem Zusammengestellt:

Digestions-temperatur	Löslicher Stickstoff			Durch Kochen koagulierbarer Stickstoff			
	in 25 ccm Malzauszug	in 100 gr Malztrocken-substanz	in % des gesamt Malz-stickstoffs	in 100 ccm Malzauszug	In 100 gr Malztrocken-substanz	in % des gesamt N im Malze	in % des löslichen N im Malze
50°	0,02296	0,4780	29,15	0,012985	0,06759	4,12	14,14
60°	0,021945	0,4568	27,85	0,00553	0,02878	1,76	6,30

Da hiebei die gleiche Erscheinung zu bemerken ist, wie bei den entsprechenden Versuchen mit dem hellen Malz, möge das dort Gesagte auch für diesen Fall gelten.

2. Versuche mit Münchner Leitungswasser. 2stündige kalte Digestion.

Löslicher Stickstoff.

25 ccm Malzauszug enthalten lösl. N:	0,022175 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,4617 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs:	28,15

Destilliertem Wasser gegenüber eine Zunahme von 0,0469 gr

Koagulierbarer Stickstoff.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N:	0,02156 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,1122 gr
In % des gesamt Stickstoffs :	6,84
„ „ „ „ löslichen:	24,30

Destilliertem Wasser gegenüber eine Zunahme von 0,0108 gr auf Malztrockensubstanz bezogen.

Die Ausflockungspunktbestimmung ergab das gleiche Resultat wie bei destilliertem Wasser.

Digestion 35° 1 Stunde, Kochen.

100 ccm Malzauszug enhalten koag. N:	0,01953 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,10164 gr
In % des gesamt Malzstickstoffs	6,19
In „ des gesamt lösl. Malzstickstoffs	22,01
In „ des gesamt koagul. Malzstickstoffs	90,60
abgebaut in % des koagulierbaren:	9,40

Digestion 40° 1 Stunde, Kochen.

Die Flockenbildung erfolgt, nach der Digestion, nahe der Kochtemperatur. Die Flocken sind beim Erscheinen groß, und werden durch Kochen pulverig. Filtration ziemlich gut.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N :	0,018935 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit:	0,09855 „
In % des ges. Malzstickstoffs:	6,00
„ „ „ „ lösl. „	21,34
„ „ „ „ koag. „	87,84
abgebaut „ „ koag. N im Malze	12,16

Digestion 45°, 1 Stunde, Kochen.

Flocken erscheinen, nach der Digestion bei 92°

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,018375 gr

100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,095633 „

In % des ges.		Malzstickstoffs:	5,83
„ „ „ „	lösl.	„	20,73
„ „ „ „	koag.	„	85 23
abgebaut „ „ „ „	„	„	14,77

Digestion 50°, 1 Stunde, Kochen.

Flocken erscheinen bei 85 --86°

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,01806 gr

100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,094 „

In % des ges.		Malzstickstoffs:	5,73
„ „ „ „	lösl.	„	20,36
„ „ „ „	koag.	„	84,18
abgebaut „ „ „ „	„	„	15,82

Digestion 55°, 1 Stunde, Kochen.

Flocken erscheinen bei 79—80°

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,018937 gr

100 gr Malztrockensubstanz: 0,09856 „

In % des ges.		Malzstickstoffs:	6,00
„ „ „ „	lösl.	„	21,34
„ „ „ „	koag.	„	87,84
abgebaut „ „ „ „	„	„	12,16

Digestion 60° 1 Stunde, Kochen.

Flockenbildung erfolgt bei 75°

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,01947 gr

100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,010132 „

In % des ges.		Malzstickstoffs:	6,18
„ „ „ „	lösl.	„	21,94
„ „ „ „	koag.	„	90,29
abgebaut „ „ „ „	„	„	9,71

Digestion 65° 1 Stunde, Kochen.

Am Schluß der Digestion schwommen kleine Flocken in der Flüßigkeit

100 ccm Malzauszug enthalten koag. Stickstoff: 0,01988 gr

100 gr Malztrockensubtanz somit: 0,1035 „

In % des ges.		Malzstickstoffs	6,31
„ „ „ „	lösl.	„	22,42
„ „ „ „	koag.	„	92,25
abgebaut „ „	des koag. N im Malze		7,75

Digestion bei 70° 1 Stunde, Kochen.

Flocken erscheinen nach ca, 40 Minuten vom Beginn der Digestion an.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,020265 gr

100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,10545 „

In % des ges.		Malzstickstoffs:	6,43
„ „ „ „	lösl.	„	22,84
„ „ „ „	koag.	„	94,0
abgebaut „ „ „ „	„	„	6,00

In der folgenden Tabelle sind die, bei den Versuchen mit Leitungswasser erzielten Resultate übersichtlich zusammengestellt.

Die dazu gehörende Kurve zeigt die, bei versch. Temperaturen, abgebaute Menge koagulierbaren Stickstoffs.

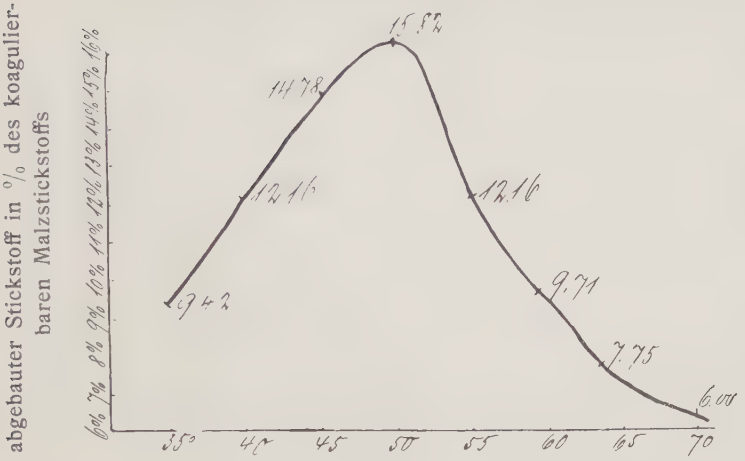
Tabelle VII. **Dunkles Darrmalz.**

Kalte, mit Münchener Leitungswasser, hergestellte Auszüge.

Gesamt Stickstoff: 1,64 %; löslicher N: **0,4617** gr; koagul. N: **0,1122** gr in 100 gr Malztrockensubstanz.

Digestionstemperaturen	Eine Stunde Digestion bei nebenstehender Temperatur, Kochen				
	100 gr Malztrockensubstanz enth. koag. N	koag. N in % des gesamt N im Malze	koag. N in % des löslichen N im Malze	koag. N in % des koagul. N im Malze	abgebaut in % des koagul. N im Malze
35°	0,10164	6,19	22,01	90,58	9,42
40°	0,09855	6,00	21,34	87,84	12,16
45°	0,095633	5,83	20,73	85,23	14,77
50°	0,094	5,73	20,36	84,18	15,82
55°	0,09856	6,00	21,34	87,84	12,16
60°	0,10132	6,18	21,94	90,29	9,71
65°	0,1035	6,31	22,42	92,25	7,75
70°	0,10545	6,43	22,84	94,00	6,00

Kurve 7. Dunkles Darrmalz.



Temperatur in Graden Celsius.

Das Temperaturoptimum liegt bei 50°. Die Menge des abgebauten Stickstoffs bei den einzelnen Temperaturen ist geringer als die entsprechenden beim destilliertem Wasser, eine Erscheinung die auch beim hellen Malz beobachtet wurde, und die ihre Erklärung darin hat, daß die Salze des Wassers hemmend wirken.

Mehrstündige Digestion (über Nacht).

Löslicher Stickstoff.

25 ccm Malzauszug enthalten lösl. N: 0,024345 gr
100 gr Malztrockensubstanz somit: 0,5068 „
In % des Gesamtmalzstickstoffs: 30,91

Der 2stündigen Digestion gegenüber eine Zunahme von 0,0451 gr in 100 gr Malztrockensubstanz.

Koagulierbarer Stickstoff.

100 ccm Malzauszug enthalten koag. N: 0,021807 gr
100 gr Malztrockensubstanz: 0,1135 „
In % des ges. Malzstickstoffs: 6,91
„ „ „ „ lösl. „ 22,31

Der 2stündigen Digestion gegenüber eine Zunahme von 0,0013 gr in 100 gr Malztrockensubstanz.

Die Ausflockungsbestimmung ergab das gleiche Resultat.

Warme Digestion.

Digestionstemperaturen: 50 und 60°.

Die erhaltenen Resultate sind tabellarisch zusammengestellt:

Digestions-Temperatur	Löslicher Stickstoff			koagulierbarer N.			
	in 25 ccm Malzauszug	in 100 gr Malztrocken-substanz	In % des gesamt N im Malze	In 100 ccm Malzauszug	In 100 gr Malztrocken-substanz	In % des gesamt N im Malze	in % des löslichen N im Malze
50°	0,02356	0,4903	29,88	0,01225	0,06376	3,89	13,00
60°	0,02086	0,4547	27,73	0,00707	0,0368	2,24	8,09

Je höher die Digestionstemperatur, desto weniger löslicher und koagulierbarer Stickstoff.

Zunahme des löslichen und koagulierbaren Stickstoffs beim Keimen des Malzes auf der Tenne.

Bei der Keimung der Gerste finden enzymatische Prozeße statt, die alle in Betracht kommenden Faktoren einer Durchgreifenden Umwandlung unterwerfen.

Was die Eiweißstoffe speziell anbetrifft, so wird allgemein angenommen, daß durch die Wirkung der Peptase, diese umgewandelt werden.

Da in jüngster Zeit die Frage der Verwendung von Kurzmalz zum Brauen wieder aufgeworfen wurde und dieser Gedanke besonders von Windisch vertreten wird, war es interessant zu studieren, wie sich die Verhältnisse stellen, beim Malze bew. Gerste die 3, 4, 5, 6, 7 Tage auf der Tenne gewachsen ist. Dem Rahmen dieser Arbeit angepaßt war es uns darum zu tun, zu sehen, wie die Mengen des löslichen und koagulierbaren Stickstoffs während der Keimung sich ändern.

Zu diesem Zweck wurden Proben genommen von ein und denselben Haufen (das Material war eine bayerische Gerste) an jedem Tag vom 3.—7

Die einzelnen Proben wurden in dünner Schicht ausgebreitetet, vorerst 15 Stunden geschwelkt, dann a f der Laboratoriumsdarre bei 40—45° 2 Stunden vorgetrocknet und schliesslich 4 Stunden bei 65—70° gehalten.

Die Keime wurden so gut als möglich abgerieben. Es wurde das Material erst vom dritten Tag der Keimung genommen, da es nicht anzunehmen ist, dass eine nennenswerte proteolytische Wirkung vor diesem Tage stattfindet.[1])

Mit je 100 gr der jeweiligen Probe wurden kalte Auszüge in der schon beschriebenen Weise hergestellt.

Im klaren Auszug wurden dann bestimmt:

a) löslicher Stickstoff in 25 ccm
b) koagulierbarer Stickstoff in 100 ccm
c) Ausflockung

Von jeder einzelnen Probe wurden ferner der Wassergehalt und die Gesammtstickstoffmenge bestimmt. Die Gerste die zum Haufen angewendet wurde hatte einen Wassergehalt von 13,02 % (86,98 % Trockensubstanz) und einen Gesamtstickstoffgehalt von 2,0 % auf Trockensubstanz bezogen, somit Eiweiß 12,5 % in der Trockensubstanz.

1) Mulder (Chemie des Bieres) weist nach, dass Gersten-Auszug weniger Eiweißstoffe hat als Malzauszug. Leibu (Diss. München 1907) findet eine Zunahme der Eiweißstoffe in den Auszügen erst mit dem Beginn der Keimung.

Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, auch der besseren Übersicht halber möge hier nur eine tabellarische Zusammenstellung der erzielten Resultate folgen.

Es sei noch bemerkt, dass der Gesamtstickstoff während der Keimung sich in Grenzen bewegte von: 1,70—1,97 % auf Trockensubstanz bezogen. Im Mittel also 1,86 %. Diese Zahl wurde auch als Grundlage der Berechnungen genommen.

Tabelle VIII, **Veränderungen der Eiweißstoffe beim Keimen.**

Tennen-Tage	Wasser Gehalt	Löslicher N			Koagulierbarer N			
		In 25 ccm Auszug	In 100 gr Malztrock	In % des ges. N im Malze	In 100ccm Auszug	In 100 gr Malztrock	In % des ges. N im Malz	In % des lösl. N im Malze
3	9,18	0,02093	0,409	23,40	0,016835	0,09269	4,73	20,11
4	7,49	0,02576	0,5569	28,42	0,022085	0,11935	6,08	21,44
5	5,75	0,02632	0,5985	30,54	0,024955	0,13245	7,12	22,14
6	4,94	0,0273	0,5744	29,31	0,02527	0,13295	7,14	23,14
7	4,68	0,026703	0,5603	28,59	0,024955	0,1309	7,03	23,36

Was nun den Ausflockungspunkt anbetrifft, ist folgendes zu bemerken:

Vom dritten Tage an, wurde die Beobachtung gemacht, daß die Trübung bei 38° beginnt um bei 52° vollständig zu werden. Die Flockenbildung erfolgt bei 56—57°.

Die gleichen Erscheinungen wurden bei allen folgenden Tagen beobachtet.

Aus der Tabelle ist ferner zu ersehen, dass mit zunehmenden Wachstum eine Vermehrung der in Lösung gehenden Eiweißstoffe grösser wird, und zwar bis zum 5. Keimungstag, von da ab eine stetige, wenn auch geringe Abnahme. Das koagulierbare Eiweiß dagegen nimmt zu vom 3.—6. Tag der Keimung. Dieses Ergebnis besonders, was den löslichen Stickstoff angeht, findet eine Stütze in dem Befund Schjernings (l. c. 379) der das Optimum der Löslichkeit am 4.—5. Tag der Keimung angibt, bei einer Keimungstemperatur von 14—16°.

Darrmalz.

Dinklage[1]) hat die Veränderungen, die die löslichen sowohl als auch die koagulierbaren Stickstoffverbindungen in den verschiedenen Stadien des Darrprozeßes erleiden, studiert mit dem Ergebnis, daß mit steigender Abdarrtemperatur und Abnahme des Wassergehaltes des Grünmalzes, auch eine Verminderung in den Gehalt an löslichen und koagulierbaren Stickstoff eintritt.

Dass dadurch auch eine Verschiebung der Koagulationsverhältniße bedingt ist, liegt ohne weiteres klar. Diese Annahme wurde auch durch die folgenden in dieser Richtung angestelten Versuche bestätigt. Es wurden Proben von verschiedenen Stadien des Darrens entnommen, die in üblicher Weise mit destilliertem Wasser ausgezogen wurden. In den Auszügen wurde dann die Ausflockungstemperatur bestimmt.

Bei jeder Probe wurde der Wassergehalt bestimmt, sowie die betreffende Temperatur auf der Barre (in der Luft gemessen Rèaumurgrade) notiert. Die Proben wurden von 6 zu 6 Stunden auf der Barre entnommen. Die Darrordnung des zur Untersuchung gelangenden Malzes war die für ein Münchner Malz übliche (2mal 24 Stunden).

Die Ausflockungspunktbestimmung wurde mit 100 ccm Malzauszug in der schon beschriebenen Weise vorgenommen.

In der folgenden Tabelle sind die hiebei erhaltenen Resultate übersichtlich zusammengestellt.

---

1) Zeitschr. f. gesamtes Brauwesen 1903.

Tabelle IX. **Ausflockungspunkt beim Darren.**

Nr. der Probe	Zeit der Entnahme	Temperat. d. Darre in d. Luft gemessen Reaumur	Wasser-gehalt	Beginn der Trübung	Voll-ständigkeit der Trübung	Flocken-bildung
1	1 St. nach dem Auftragen	13°	44,12	36—37°	63°	66—67°
2	Nach 6 Stunden	19°	38,13	38°	59—60°	61—62°
3	Nach 12 Stunden	24°	28,62	37°	56—58°	59—60°
4	Nach 18 Stunden	28°	17,29	37—38°	54°	58°
5	Nach 24 Stunden	28°	5,97	36°	54°	58—59°
6	Nach 30 Stunden	30°	5,02	37°	52°	55°
7	Nach 36 Stunden	39°	3,73	37°	50°	54°
8	Nach 44 Stunden	50°	3,60	38°	52°	Undeutlich
9	Beim Abdarren	70°	1,60	38°	52—54°	—

Der Beginn der Trübung, der wie aus dieser Zusammenstellung zu ersehen ist, bei Temperaturen zwischen 36 und 38° liegt, äussert sich durch eine ganz schwache Opaleszenz der Flüssigkeit, sie nimmt mit steigender Temperatur (langsam erwärmen!) an Deutlichkeit zu, aber erst von 45° ab, und schliesslich wird die Flüssigkeit vollständig undurchsichtig. Die erscheinenden Flocken sind klein am Anfang. Der Bruch dieses untersuchten Malzes war ein sehr schlechter.

Aus der Tabelle ersieht man ferner, dass mit steigender Darrtemperatur und Abnahme des Wassergehaltes, eine Änderung in den Ausflockungspunkten einerseits, anderseits auch in den Punkten, bei welchen die Vollständigkeit der Trübung eintritt, zu bemerken ist.

Der Ausflockungspunkt der in den ersten Stadien sehr hoch liegt, nimmt bis zur 6. Probe stetig ab. Die Erklärung dieses Vorganges wäre einerseits auf die Anwesenheit gewisser Stabilisatoren zurückzuführen, andererseit aber vielleicht auch derart, dass das Bynedestin trotzt seiner hohen Koagulationstemperatur bei der Entwässerung leichter unlöslich wird. In den

letzten zwei Stadien des Darrens — von der Temperatur 50°R in der Luft gemessen, ab, konnte in den Auszügen kein Ausflockungspunkt mehr bestimmt werden.

Die Trübung wird bei 53° vollständig, trotzdem nun bis 95° erwärmt wurde, wobei das Wasser des alsWasserbad dienenden Becherglases zu sieden anfängt konnte keine Flockenbildung bemerkt werden, selbst bei öfteren Wiedenholen des Versuches. Beim Kochen, und zwar nach etwa 10 Minuten langem Kochen, stellt sich ein sehr schlechter pulverförmiger Bruch ein.

Wie bereits bemerkt war die Darrordnung des Malzes, die für nach Münchner Charakter hergestellten Malzes üblich ist, also hohe Abdarrtemperatur. Die auffallende merkwürdige Erscheinung — das Fehlen jeglichen Ausflockungspunktes vor dem Kochen — gab den Anstoß zur Untersuchung einer Reihe von hellen und dunklen Malzen, im Bezug auf den Ausflockungspunkt.

Die Versuche ergaben, dass in dieser Richtung hin die dunklen Malze ein ganz anderes Verhalten zeigen als die hellen.

Und zwar in dem Sinne, dass bei den hellen Malzen ausnahmslos der Eintritt der Trübung bei 37—38° erfolgt, diese Trübung wird bei 48—50° vollständig, die Flockenbildung findet statt bei 51—54°, in Gestalt kleiner beim Verweilen bei dieser Temperatur an Grösse zunehmender Flocken.

Bei den dunklen u. Wiener Malzen ist das Versältnis ein anderes. Wohl tritt auch hier bei 38 39° die Trübung ein, doch wird diese Trübung erst bei 54, 56, 60° vollständig, (je nach der Farbentiefe des betreffenden Malzes) doch kann keine Flockenbildung beobachtet werden, selbst bei Temperatur von 90 –95°. Beim Kochen findet, nach mehr oder weniger langem Kochen, eine geringe Bruchbildung statt. Die Flocken sind aber klein, pulverförmig und ballen sich nicht zusammen wie bei den hellen Malzen. Dadurch wird auch die Filtration erschwert, eine Erscheinung die auch in der Praxis bemerkt wird, vermutlich aber mit den Koagulationsverhältnissen der Eiweißstoffe zusammenhängt. Dieser Unterschied zwischen hellen und dunklen Malzen ist sicherlich nur in der Darrweise zu suchen.

Durch die höhere Darrtemperatur werden bei dunklen Malzen mehr Eiweißstoffe koaguliert, dadurch der Extraktion entzogen. Die Menge des löslichen und koagulierbaren Stickstoffs sind ja auch verschieden. Helle Malze enthalten mehr von beiden, als dunkle, wie Dinklage nachgewiesen hat.

Die bei der kalten Extraktion mit in Lösung gegangenen Phosphate dürften keinen Einfluß ausüben auf den Ausflockungspunkt. Die in der Asche eines hellen und dunklen Malzes gefundene Phosphorsäuremenge, weist keine grossen Unterschiede auf, z. B. hatte das helle Malz, 2,41% Asche auf Trockensubstanz bezogen. Darin 38,2 % Phosphorsäure oder 0,92 % in der Malztrockensubstanz.

Das dunkle Malz, wies bei einem Aschegehalt von 2,34% eine Phosphorsäuremenge von 34,18 % in der Asche oder 0,80 % in Malztrockensubstans.

Einfluss von Stabilisatoren auf den Stickstoff in Malzwürzen.

Um den Einfluß den manche Stabilisatoren auf den koagulierbaren Stickstoff der Würzen ausübt zu studieren, wurden die folgenden Versuche angestellt und zwar wurden angewendet:

1. Lupulinsäure des Hopfens
2. Hopfen als solcher
3. Dextrine.

1. Lupulinsäure

Zu den Versuchen wurde eine aetherische Lösung dieser Säure angewendet, die 4,024 gr Lupulinsäure in 100 ccm Aether enthielt. Von dieser Lösung wurden zum jeweiligen Versuch 0,5 ccm genommen, entsprechend 0,02 gr Lupulinsäure für 100 ccm Malzauszug. Es wurden kalte Auszüge mit destilliertem Wasser, Münchener Leitungswasser und Gipswasser hergestellt und je 100 ccm der Auszüge nach Zusatz der Lupulinsäure bis auf die Hälfte des Volumens eingekocht. Der Niederschlag wurde dann zur Stickstoffbestimmung genommen. Aus den erhaltenen Zahlen, gegenüber denen die man erhielt, beim Kochen des Auszuges ohne Säurezusatz konnte man auf den Einfluss dieser Säure schliessen.

Destilliertes Wasser, helles Darrmalz.

Es wurde helles Malz genommen, weil es mehr durch Kochen koagulierbaren Eiweiss enthält.

100 ccm Malzauszug enthielten nach dem Kochen mit Lupulinsäure koagulierbaren N: 0,02429 gr

100 gr als Trockensubstanz: 0,1298 gr

in % des gesamt Malzstickstoffs (1,52 %) : 8,54

in % des gesamt löslichen (0,4885) : 26,57

Ohne Säurenzusatz enthielten 100 ccm koagulierbaren N 0,02708 gr

in 100 gr Malztrockensubstanz : 0,14465 gr

somit eine Differenz von 0,01485 gr die durch die Säure stabilisiert wurden.

Es wurden mit anderen Worten 10,3 % vom ursprünglich in der Hellmalzwürze durch Kochen koagulierbaren N, durch die Lupulinsäure am Ausfallen verhindert. Somit die Würze mit diesen 10,3% an Stickstoff angereichert.

Leitungswasser. Gleiches Malz.

100 ccm Malzauszug enthalten nach Zusatz der Säure an koagulierbaren N : 0,02721

100 gr Malztrockensubstanz : 0,1454

in % des gesamt Malzsticksoffs : 9,57

„ „ „ „ löslichen (0,4933) : 29,47.

Ohne Säurezusatz enthielten 100 ccm koag. N: 0,028525 gr

in 100 gr Malztrockensubstanz: 0,1513 gr

somit eine Differenz von : 0,0059 gr in der Malztrockensubstanz, die in Lösung geblieben sind, mit anderen Worten wurden 3,9 % des ursprünglich durch Kochen der mit Leitungswasser hergestellten Auszügen ausfallenden Erweiß durch die Säure stabilisiert.

Gipswasser:

100 ccm Malzauszug enthalten nach Zusatz von Lupulinsäure:

0,023485 gr koagulierb. N.

100 gr Malztrockensubstanz: 0,1255 gr

in % des gesamt Malzstickstoffs: 8,26

„ „ „ „ löslichen: (0,4962) 25,29

ohne Säurezusatz enthielten 100 ccm koag. N: 0,02426 gr

100 gr Malztrockensubstanz: 0,13065 gr

in % des gesamt Malzstickstoffs: 8,59

„ „ „ „ löslichen: 26,32

Die Differenz beträgt: 0,00515 gr in der Malztrockensubstanz oder 3,92 % des ursprünglich durch Kochen koagulierbaren N, die durch Lupulinsäure stabilisiert wurden.

Uebersichtlich zusammengestellt sind die erhaltenen Resultate in der folgenden Tabelle:

Tabelle X. **Stabilisierende Wirkung der Lupulinsäure.**

Digestionswasser	Ohne Lupulinsäure			Mit Lupulinsäure				
	koagul. N in 100 gr Malztrockens.	koagul. N in % des ges. N im Malze	koagul. N in % des löslichen N	koagul. N in 100 gr Malztrockens.	koagul. N in % des ges. N im Malze	koagul. N in % des löslichen N	mehr an löslichen N im Malze	weniger an koagulierbarem
Destilliertes	0,14465	9,52	29,62	0,1298	8,54	26,57	3,05 %	10,30 %
Münchener Leitungsw.	0,1513	9,95	30,67	0,1455	9,57	29,47	1,20 „	3,90 %
Gipshaltiges	0,13065	8,59	26,32	0,1255	8,26	25,29	1,03 „	3,92 %

Man ersieht daraus, daß die Lupulinsäure in der zu diesen Versuchen angewandte Menge stabilisierend wirkt, und zwar ist die größte stabilisierte Menge beim destillierten Wasser zu verzeichnen. Die Anwesenheit von Salzen übt auch hier einen hemmenden Einfluß aus.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Lupulinsäure die gleiche Wirkung zukommt, wie der Milchsäure[1]), die in geringer Menge stabilisieren, in größeren Mengen aber umgekehrt zu wirken vermag,

Bei Anwendung von 0,2 gr Säure auf 100 ccm Malzauszug betrug die Menge des koagulierbaren N 0,144 gr auf 100 gr Malztrockensubstanz, somit fast soviel, wie der durch Kochen der Würze ohne Säurezusatz (0,14465 gr). Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß bei einem größeren Gehalt an Lupulinsäure der Würze mehr Stickstoff entzogen werden würde.

Hopfen als Stabilisator.

Diese Versuche wurden möglichst der Praxis angepaßt und zwar wurden 2 Betriebsvorderwürzen (des größeren Eiweißgehaltes wegen) sowie eine helle nach der Kongreßmaischmethode hergestellte Würze verwendet.

a) Laboratoriumswürze.

Helles Darrmalz, Stickstoff in der Trockensubstanz 1,52 %.

Nachdem bei 70° eine Stunde gehalten wurde, wurde 1,5 gr Hopfen zugegeben und ½ Stunde gekocht. Angewendet wurden 50 gr Malzschrot und 300 gr destilliertes Wasser. Eine zweite Probe wurde in gleicher Weise verarbeitet, nur blieb das Hopfenkochen weg. In beiden Fällen wurde nach dem Kochen schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt, aufs ursprüngliche Gewicht gebracht und blank filtriert. Im Filtrat der beiden Proben wurde der lösliche Stickstoff in je 25 ccm bestimmt.

1) Emslander (l. c.) gibt an, daß nach Versuchen der Wissenschaftlichen Station f. Brauer in München geringe Mengen Milchsäure (Kulminationspunkt 0,07 %) einen fördernden Einfluß auf die Ausbeute und besonders auf die Löslichkeit der Proteine ausübt. (Vergl. Zeitschr. f. gesamtes Brauwesen 1880. 633.)

Die erhaltenen Resultate sind:

Ohne Hopfen gekocht			Mit Hopfen gekocht		
Löslicher N in 25 ccm Würze	Lösicher N in 100 gr Malztrocken-substanz	Löslicher N in % des gesamt N im Malze	Löslicher N in 25 ccm Würze	Löslicher N in 100 gr Malztrocken-substanz	lösl. N in % des gesamt N im Malze
0,02093	0,5366	35,31	0,020024	0,4922[1])	32,38

Durch das Hopfenkochen wird also der Laboratoriumswürze 2,93 % lösl. N entzogen.

b) Helle Betriebsvorderwürze.

19 % Balling (Saccharometer). 100 ccm dieser Würze enthalten gesamt Stickstoff 0,1414 gr.

Je 100 ccm dieser Würze wurden 1. mit Hopfen gekocht und zwar einmal bis zur Hälfte dieses Volumens und eine zweite Probe bei bedecktem Gefäß 1½ Stunden. 2. Für sich in gleicher wie mit Hopfen behandelt.

1. Mit Hopfen gekocht.

Angewendet 0,8 gr Hopfen mit 0,01848 gr N wovon 0,005286 löslich sind. 100 ccm Würze enthalten, zur Hälfte des Volumens wie auch bei bedecktem Gefäß gekocht: **0,02632** gr koagulierbaren N

Nach Abzug für Hopfen: **0,01319** „ „ „

In % des gesamt N der Würze: **9,3**

In der Würze bleiben also **90,7** % vom ursprünglich vorhandenen N zurück.

2. Ohne Hopfen gekocht.

100 ccm Würze enthalten **0,00392** gr koagulierbaren N oder **2,77** % des gesamt Stickstoffs der Würze.

Beim Kochen der Würze für sich bleiben somit 97,23 % vom ursprünglich vorhandenen N zurück.

Durch das Hopfenkochen wurden also 6,53 % Stickstoff der Würze entzogen.

1) Die angewendete Hopfenmenge (1,5 gr) gibt beim Kochen, wie durch einen blinden Versuch festgestellt wurde, 0,0099 gr N ab. Für 50 gr Malz bleibt somit N 0,2402 — 0,0099 = 0,2303 gr N, die dann auf Malztrockensubstanz die obige in der 5. Kolonne angeführte Zahl gibt.

c) Dunkle Betriebsvorderwürze.

Saccharometer Anzeige: 18,5 % Balling.

100 ccm dieser Würze enthielten 0,14 gr Stickstoff. Es wurden die gleichen Bestimmungen wie bei der hellen Würze vorgenommen. Da sich das ausgeschiedene Eiweiß beim Kochen der Würze für sich, sehr schwer abfiltrieren läßt, wurde bei dieser Bestimmung so verfahren, daß 50 ccm Würze auf 100 verdünnt wurden und dann gekocht. Die Filtration des ausgeschiedenen Koagulums geht so ungemein leichter vor sich.

1. Mit Hopfen gekocht.

100 ccm Würze mit 0,8 gr Hopfen gekocht enthalten: **0,025325** gr koag. N
Nach Abzug für den Hopfen, bleibt: **0,011131** „ „ „
In % des gesamt N der Würze: **7,95**
In der Würze bleiben also: **92,05** vom ursprünglich vorhandenen N.

2. Ohne Hopfen gekocht.

50 ccm Würze enthalten koag. N: 0,0023905 gr
100 „ „ „ „ „ 0,004781 gr
somit **3,41** % des gesamt N der Würze.

In der Würze bleiben also nach dem Kochen: **96,59** % vom ursprünglichen N zurück.

Durch das Hopfenkochen wurde der Würze **4,54** % Stickstoff entzogen.

Loe[1]) hat Versuche angestellt über die mit oder ohne Hopfen gekochten Würze und findet, daß die mit Hopfen gekochten Würzen einen geringeren Stickstoffgehalt aufweisen, als die ohne Hopfen gekochten. So enthielt er z. B. in einem Fall 2,33 % N gehopft, und 2,48 % Stickstoff ohne Hopfen (in % des Extractes) in einem anderen Fall 3,583 % ungehopft und 3,536 % gehopft (auch in % des Extraktes).

Reichard[2]) fand, daß mit Hopfen gekochte Biere einen höheren Eiweißgehalt aufweisen, als ungehopfte. Demgegenüber sagt Thausing[3]), daß durch das Hopfenkochen der Gehalt der Würzen an Stickstoffverbindungen nicht verringert wird oder doch nur in geringer Menge, da aus dem Hopfen beim Kochen in der Würze lösliche Stickstoffverbindungen übergehen. Durch das Hopfenkochen entstehen ferner Gerbstoffverbindungen, die in der Hitze löslich sind, in der Kälte aber ausfallen. Das muß natürlich berücksichtigt werden.

Emslander[4]) gibt an, daß dem Hopfen bisher ungeahnte stabilisierende Eigenschaften zukommen. Er will bis zu 84 % Eiweiß durch Hopfen stabilisiert haben.

---

1) Ferdinand Fischer, Handbuch der chemischen Technologie 1907, 337.
2) Ztschr. f. gesamten Brauwesen 1907. 522.
3) Malz- und Bierbereitung 1907. 682.
4) l. c.

Es ist aber noch zu beachten, daß die Menge der aus dem Hopfen in die Würze übergehenden Stickstoffverbindungen mit dem Hopfen wechselt. So fand Remy[1]) bei der Untersuchung verschiedener Hopfensorten, daß der löliche Stickstoff in Grenzen von 16 40 % des Gesamtstickstoffs des Hopfens schwankt. Zieht man nun nach dem Hopfenkochen von der erhaltenen Stickstoffmenge, diejenige die dem Hopfen zukommt, ab, sei es im Niederschlag oder auch im Filtrat, je nachdem was man untersucht, dann bekommt man bei den mit Hopfen gekochten Wüzen, unter Umständen einen geringeren Stickstoffgehalt.

Die von uns angestellten Versuche, laßen wenigstens darauf schließen, daß durch Hopfenkochen eiweißärmere Würzen entstehen, sowohl nach den Infusions- als auch nach dem Dekokstionsverfahren.

Wir glauben daher annehmen zu dürfen, daß dem Hopfen keine allzu grossen stabilisierenden Eigenschaften zukommt.

Vom kolloid-chemischen Standpunkt aus betrachtet, weiss man, daß die Gerbsäuren, die nach Reichard und auch nach Emslander die stabilisierende Wirkung ausüben sollten, als einigermaßen „Stabilisatoren" anzusehen sind. Sie sind Emulsoide und erniedrigen die Oberflächenspannung, wodurch nach Emslander selbst ein Eiweißausfall eintritt.

Durch das Kochen der Würze mit Hopfen, oder für sich, wird eine Veränderung der spezifischen Oberfläche (Dispersitätsgrad) eintreten, gefolgt von einer Konzentrationserhöhung, Zustandsänderungen die eine Koagulation in erhöhtem Masse bedingen.

Die Gerbstoffe bezw. die Gerbsäuere des Hopfens könnten dadurch vom emulsoiden in den suspensoiden Zustand überführt werden, was natürlich ein Ausflocken zur Folge haben würde.

Ferner sind in der Würze auch noch Elektrolyte vorhanden, teils aus dem Wasser (was die Betriebswürzen angeht) teils aus dem Malz und Hopfen, die ihrerseits Koagulationsvorgänge selbst bei Emulsoiden hervorrufen.

Man kann nun aus dem Grunde annehmen, dass je nach den gegebenen Verhältnißen (Hopfenart, Brauverfahren etc.) einmal eiweißärmere. das anderemal eiweißreichere Würzen erhalten werden können. Die Menge Stickstoff die der Hopfen an und für sich, beim Kochen in die Würze schickt, muß um vergleichbare Werte zu erhalten, immer berücksichtigt werden.

Dextrine.

Den Dextrinen wird mit Recht eine schützende Wirkung zugeschrieben (Schutzkolloide). In den folgenden Versuchen wird dies bestätigt. Es war vor allem von Bedeutung zu wissen, wie sich die Menge des angewendeten Dextrins hiebei verhält.

---

1) Wochenschr. f. Brauerei 1898 15. S. 530.

Es wurden Versuche angestellt mit 3 Dextrinen:

a) Säuredextrin (käuflich)

b) Wenig abgebaute Würzedextrine (Achroodextrin)

c) stark abgebaute Würzedextrine

100 ccm kalt hergestellten Malzauszuges wurden jeweils mit der zum Versuche angewandten Dextrinmenge, bis auf die Hälfte des Volumens eingekocht, und wie üblich verfahren.

In den Versuchen wurden angewandt **5 und 10 gr** des betr. Dextrin. Der Eiweißgehalt betrug für Säuredextrin **0,038** % auf Trockensubstanz. Die Würze-Dextrine waren erheblich reicher an Eiweiß, da die zum Entfernen der Maltose zweimal vergoren werden mußten. Doch kommt dieser Eiweißgehalt gar nicht in Betracht, da er beim Kochen nicht koaguliert wird. Alle drei Dextrinarten bedingen eine Erhöhung des Ausflockungspunktes; während der Malzauszug als solcher bei 52° koaguliert, tritt beim Dextrinzusatz die Flockenbildung erst 58—60° ein. Diese Erhöhung des Ausflockungspunktes hängt mit der Veränderung des Dispersitätsgrades sowie der Oberflächenspannung zusammen. (Der Dispersitätsgrad wird erhöht, die Oberflächenspannung dagegen erniedrigt.)

Das durch Kochen ausgeschiedene Koagulum ist klein, pulverförmig. Filtration jedoch eine sehr gute.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate übersichtlich zusammengestellt:

Tabelle für die Stabilisierungsfähigkeit der Dextrine.

Helles Darrmalz. Kalte mit destilliertem Wasser hergestellte Auszüge.

Gesamt N im Malze **1,52** "„; davon **32,14** "„ löslicher und **9,52** "„ durch Kochen koagulierbaren Stickstoff.

Dextrin-Art	5 gr Dextrin auf 100 ccm Auszug.						10 gr Dextrin auf 100 ccm Auszug.					
	koagul. N in 100 ccm Malzauszug	koagul. N in 100 gr Malztrockensubstanz	koagul. N in % des gesamt N im Malze	koagul. N in % des löslichen N im Malze	koagul. N in % des koagul. N im Malze	Stabilisiert in % des koagul. N im Malze	koagul. N in % 100 ccm Malzauszug	In 100 gr Malztrockensubstanz	in % des gesamt N im Malze	in "„ des löslichen N im Malze	in "„ des koagul. N im Malze	Stabilisiert in "„ des koagulierb. N
Säuredextrin	0,02324	0,12521	8,23	25,63	86,56	13,44	0,022505	0,12021	7,90	24,61	83,10	16,90
stark abgebaute Achroodextrin	0,02016	0,10768	7,08	22,03	74,38	25,62	0,018655	0,09965	6,55	20,39	68,96	31,04
wenig abgebaute Achroodextrin	0,01848	0,09871	6,49	20,20	68,24	31,76	0,01666	0,08899	5,85	18,21	61,52	38,48

NB. **2 gr** Säure Dextrin auf 100 ccm Malzauszug stabilisieren – wie ein Versuch zeigte **8,24** "„ von dem ursprünglich im Malzauszuge vorhandenen, durch Kochen koagulierbaren Stickstoff.

Die Versuche mit Dextrinen wurden nur mit einem hellen Malz durchgeführt, da aus diesem mehr koagulierbarer Stickstoff gewonnen werden kann, als bei dunklen Malzen.

In Anbetracht der für helles Malz erhaltenen Zahlen, kann man aber annehmen, daß bei dunklen Würzen, die an und für sich einen höheren Dextringehalt aufweisen als die hellen, die Menge des durch Kochen koagulierbaren Stickstoffs, durch die Anwesenheit eben dieses erhöhten Dextringehaltes beeinflußt wird, in dem Sinne, daß mehr in Lösung gehalten, stabilisiert wird.

Die hohe Abdarrtemperatur der dunklen Malze, wodurch ein Teil der Eiweißstoffe beim Darren schon in den irreversieblen Zustand übergeführt werden spielt natürlich die Hauptrolle.

Zusammenfassung.

1) Das proteolytische Enzym des Malzes wirkt am besten bei Temperaturen von 50—55° sowohl für helle als dunkle Malze.

2) Die abbauende Wirkung des Enzyms entfaltet sich bei Extraktionen, die mit destilliertem Wasser hergestellten wurden, am günstigsten.

3) Alle Hellmalzwürzen in der Kälte hergestellt, besitzen einen Ausflockungspunkt der bei Temperaturen zwischen 52 und 54° liegt.

4) im Gegensatz dazu besitzen dunkle Malzauszüge keinen eigentlichen Ausflockungspunkt. Die Flockenbildung tritt bei kalt hergestellten dunklen Malzenauszügen erst nach längerem Kochen ein.

5) Nach der Kongressmaischmethode hergestellte helle Würze flockt bei 85° aus

6) Der durch Kochen koagulierbare Stickstoff kann bestimmt werden durch eindampfen eines bestimmten Volumens auf die Hälfte. Dadurch wird aller koagulierbare N erhalten.

7) Die Filtration des ausgeschiedenen Koagolums erfolgt schnell in der Hitze. Helle Würzen filtrieren schneller als dunkle.

8) Die Umwandlung der Eiweißstoffe beim Keimen erreicht ihren Höhepunkt mit dem 5. Keimungstag.

9) Wenig abgebaute Achroodextrine stabilisieren von den angewandten Stabilisatoren am meisten Eiweiss.

Dem Hopfen als solcher kommen keine eigentlichen stabilisierenden Wirkungen zu. Die mit Hopfen gekochten Würzen sind eiweißärmer als die ohne Hopfen, wenn man die vom Hopfen in Lösung gehenden N-Bestandteile in Rechnung zieht.

Nachtrag.

Vorliegende Arbeit war bereits abgeschlosssen als von Dr. O. Pankrath in der Wochenschrift für Brauerei 42. 910, eine Abhandlung erschien, unter dem Titel: „Untersuchungen über die Lösung der stickstoffhaltigen Verbindungen des Malzes beim Maischen.

Die verschiedene Arbeitsweise des Verfassers mußte naturnotwendig verschiedene Resultate geben, was die Zahlen angeht, doch bleibt die Tatsache bestehen, daß das proteolytische Enzym des Malzes auf den koagulierbaren Stickstoff zu wirken vermag und zwar bei hellem Malze in weit größerem Umfange als bei dunklem.